

**SPIN-SPIN RELAXATION IN GEFRORENEN LÖSUNGEN
UND EINKRISTALLEN VON $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ BEI
ANWENDUNG STARKER MAGNETFELDER**

von

Fritz Sontheimer

aus

Nürnberg

**SPIN-SPIN RELAXATION IN GEFRORENEEN LÖSUNGEN
UND EINKRISTALLEN VON $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ BEI
ANWENDUNG STARKER MAGNETFELDER**

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Fritz Sontheimer

aus

Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fachbereichen der Universität Erlangen - Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 16. Juli 1975

Vorsitzender der Promotionskommission:	Prof. Dr. H. Behrens
Erstberichterstatter:	Prof. Dr. H. Wegener
Zweitberichterstatter:	Dr. G. Ritter

INHALT

Zusammenfassung	1
Einleitung	2
Experimentelles	4

I. Theorie

1. Das Flip-Flop Modell von van der Woude	7
2. Kurze Skizze zweier quantenmechanischer Theorien von W. Vollmann	9
3. Plausibilitätsbetrachtung	14

II. Meßergebnisse, Fits, Diskussion

1. Gefrorene Lösungen	19
2. Einkristalle	35
3. Magnetfeldabhängigkeit der Spin-Spin Relaxation	43

Zusammenfassung

Mößbauermessungen bei 4,2 K an gefrorenen Lösungen von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ verschiedener Konzentration bei äußeren Magnetfeldern zwischen 0 kG und 80 kG und an $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ Einkristallen bei Feldern zwischen 50 kG und 80 kG⁺⁾ ergaben Spektren, die allesamt auf Relaxationsphänomene hinweisen. Die stark konzentrationsabhängige Spin-Spin Wechselwirkung stellte sich als Ursache der Relaxation heraus. Alle Spektren ließen sich für Magnetfelder größer als 20 kG quantitativ mit dem Modell von der Woudes beschreiben. Die gefitteten Relaxationszeiten reichen von $0,5 \cdot 10^{-8}$ s bis 10^{-6} s. Sie überstreichen damit den Bereich langsamer bis schneller Relaxation, gemessen an den Kernlarmorfrequenzen des angeregten Kerns des Mößbauerisotops ^{57}Fe . Die Relaxationszeiten sind stark abhängig vom angelegten Magnetfeld. Diese Abhängigkeit ist für die gefrorenen Lösungen und die Einkristalle völlig verschieden. Sie fand mit Hilfe einer Theorie von Vollmann eine quantitative Erklärung nur für die Lösungen.

Im Bereich der Relaxation von $3 \cdot 10^{-8}$ s bis 10^{-6} s folgt die Relaxationszeit einem r^6 -Gesetz (r = mittlerer Abstand zwischen den Spins).

⁺⁾ Die in Kapitel II.2. gezeigten Messungen mit Feldern zwischen 10 kG und 50 kG wurden von G. Ritter an unserem Institut durchgeführt.

Einleitung

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Konzentrations- und Magnetfeldabhängigkeit der Relaxationsphänomene in gefrorenen Lösungen und Einkristallen ⁺⁾ von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ mit Hilfe des Mößbauereffekts. Die verwendeten Lösungen und Einkristalle zeigen paramagnetisches Verhalten. In ihnen liegt das Eisenion immer dreiwertig vor. Der Hüllengrundzustand ist charakterisiert durch den Spin $S = 5/2$ und den Bahndrehimpuls $L = 0$.

Bei allen Substanzen führt ein Kristallfeld zu einer Aufspaltung des Grundzustandes in drei Kramerdoublets. Legt man ein sehr starkes äußeres Magnetfeld an, dann wirkt das Kristallfeld nur noch als Störung. Die Doublets spalten in sechs nahezu energetisch äquidistante Zustände auf. Diese sind Eigenzustände der z-Komponente S_z des Spins in Richtung des äußeren Feldes. Die Eigenwerte M von S_z können die Werte $-5/2$, $-3/2$, $-1/2$, $+1/2$, $+3/2$, $+5/2$ annehmen.

Die Besetzung der Zustände regelt im thermischen Gleichgewicht die Boltzmannverteilung. Die dazu notwendigen Übergänge können vermittelt werden durch Spin-Gitter Wechselwirkung (WW) und Spin-Spin WW. Die Spin-Gitter WW spielt bei allen hier untersuchten Festkörpern keine Rolle aus zwei Gründen:

- i) Die Kopplung des Spins an das Gitter bestimmt die Spin-Bahn WW $\vec{L} \cdot \vec{S}$. Sie verschwindet wegen $L = 0$.
- ii) Die Messungen erfolgen bei der Temperatur des flüssigen Heliums von 4,18 K, bei der nur wenige Phononen angeregt sind.

⁺⁾ Die Einkristalle wurden von Steen Mørup vom Laboratory of Applied Physics II der Technischen Universität von Dänemark hergestellt.

Bei abgeschalteter Spin-Gitter WW muß die Energie im Spinsystem erhalten bleiben. Die durch Umklappen eines Spins freiwerdende (verbrauchte) Zeemanenergie geht dann über in (kommt aus der) Wechselwirkungsenergie aller Spins miteinander. Diese Energie stellt sich für nur zwei Spins mit den magnetischen Momenten $\vec{m}_k$ bzw. $\vec{m}_l$ im Abstand $|\vec{r}_{kl}|$ folgendermaßen dar [1] :

$$H_{kl} = \frac{1}{4\pi\mu_0} \left[\frac{\vec{m}_k \cdot \vec{m}_l}{r_{kl}^3} - 3 \cdot \frac{(\vec{m}_k \cdot \vec{r}_{kl})(\vec{m}_l \cdot \vec{r}_{kl})}{r_{kl}^5} \right] \quad (1)$$

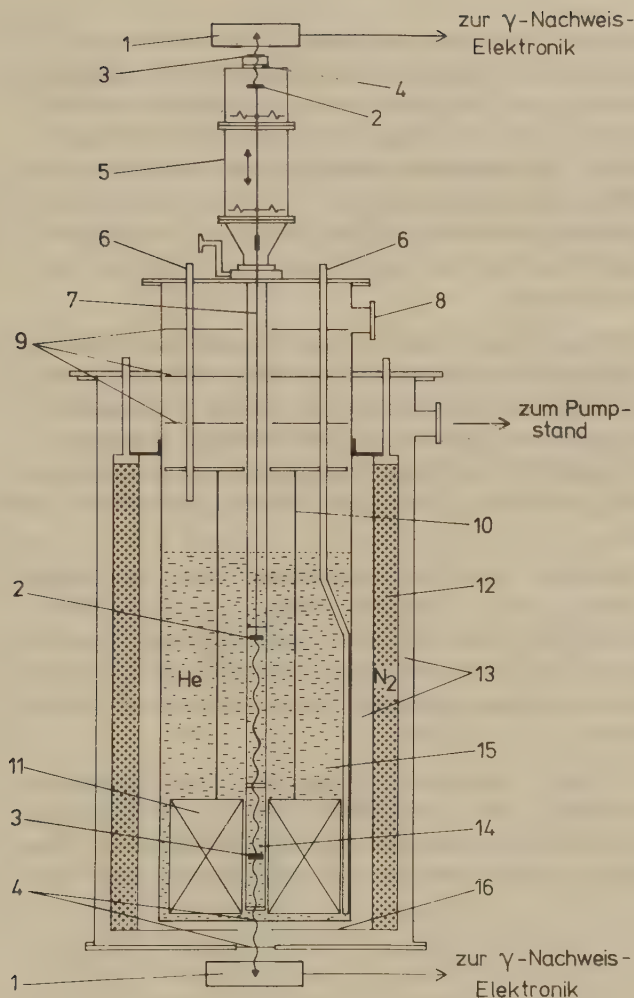
Sie ist unabhängig von der Temperatur, aber stark abhängig von der Spinkonzentration. Die Konzentration und damit die Stärke der Spin-Spin WW kann man in Lösungen über weite Bereiche variieren. Die Stärke dieser WW geht ein in die Übergangswahrscheinlichkeiten in der Elektronenhülle. Das zeitlich veränderliche magnetische Hüllenmoment erzeugt am Kernort ein zeitlich veränderliches Hyperfeinfeld. Der dynamische Einfluß der Kernumgebung auf das Mößbauerspektrum wird im Rahmen von Relaxationstheorien studiert. Die hier vorliegende Arbeit verwendet Theorien von F. van der Woude [2] und W. Vollmann [3] zur Berechnung und Interpretation der Mößbauerspektren.

Experimentelles

Fig. 1 zeigt den Meßaufbau mit Heliumkryostat. Der Mößbauerantrieb (Teil 5) ermöglicht Messung (Teil 1, 2, 3 unten) und Eichung (Teil 1, 2, 3 oben) gleichzeitig und damit eine ständige Kontrolle der Antriebsbewegung. Die vom Magneten (Teil 11) erzeugte Feldstärke parallel zur Spulenachse erreicht maximal 80 kG. Die Feldhomogenität beträgt 2 % in einer Kugel von 25 mm Durchmesser in der Spulenmitte. Das Streufeld am Ort der Mößbauerquelle (Teil 2 unten) liegt bei ca. 2 % der Innenfeldstärke des Magneten. Die γ -Strahlung aus der Quelle wird parallel zur Spulenachse gemessen. Das Zählrohrfenster in Teil 1 unten beschränkt den wirksamen Raumwinkel auf 0,2 %.

Als Quellen (Teil 2 unten) dienten eine 58 mCi Quelle ^{57}Co in Cu und eine 50 mCi Quelle ^{57}Co in Rh. Messungen mit Absorbern aus natürlichem Eisen ergaben eine Linienbreite von $0,23 \frac{\text{mm}}{\text{s}} \pm 0,005 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$ für beide Quellen.

Die Absorber bestanden zum größten Teil aus gefrorenen Lösungen von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ verschiedener Konzentration. Bei der Herstellung wurde $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck-Artikel 3883) bei Raumtemperatur in destilliertem Wasser bzw. in Mischungen aus 60 % Glyzerin und 40 % H_2O dest. gelöst. Durch Hinzugabe von HNO_3 wurde ein pH-Wert von $\text{pH} = 0$ für alle Lösungen eingestellt. Bei diesem Säuregrad liegen alle Eisenionen in Form von $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ vor. Die Eisenionen umgeben sich mit einem Oktaeder aus Wassermolekülen. Die Kräfte der Ionen aufeinander führen bei langsamem Abkühlen zur Bildung von Clustern. Der Clusterbildung entgegen wirkt der Lösung beigefügtes Glyzerin [4] und hohe Ionenkonzentration [5]. Das Abkühlen erfolgte durch Eintauchen der in Plastikschälchen eingeschlossenen Lösungen in flüssigen Stickstoff. Das vollständige Erstarren und Abkühlen auf 78 K aller Lösungen dauerte etwa 2 Sekunden.



Figur 1: Der Meßaufbau mit Heliumkryostat

- | | | | |
|---|---------------------|----|-----------------------------------|
| 1 | γ -Detektor | 9 | Konvektions- und Strahlungsschild |
| 2 | Mößbauerquelle | 10 | Magnethalterung |
| 3 | Mößbauerabsorber | 11 | supraleitender Magnet |
| 4 | γ -Austrittsfenster | 12 | Stickstoffmantel |
| 5 | Mößbauerantrieb | 13 | Vakuumraum |
| 6 | He-Einfüllstutzen | 14 | Absorberkammer |
| 7 | Antriebsrohr | 15 | Heliumraum |
| 8 | He-Abgas | 16 | Strahlungsschild |

Die so gewonnenen Absorber erwärmten sich zwischen den Messungen nie wesentlich über die Temperatur des flüssigen Stickstoffs. Rein vom Betrachten her konnte man die Absorber in zwei Klassen einteilen: in glasartige und kristallartige. Bei den Erstgenannten lag eine statistische Verteilung der Ionen $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ vor, bei den zweitgenannten hatten sich Ionencluster gebildet. Die ersten waren durchsichtig farblos wie Fensterglas, die zweiten undurchsichtig weiß.

Die Einkristallmessungen wurden zum Teil von G. Ritter ⁺⁾ , zum Teil an unserem Mößbauerspektrometer ausgeführt. Wegen enger Zusammenhänge zwischen der Physik der gefrorenen Lösungen und der Physik der Einkristalle wurde auf die Darstellung der Einkristallspektren nicht verzichtet, obwohl diese Gegenstand einer unabhängigen Veröffentlichung sein werden.

Sämtliche Absorber enthalten natürliches Eisen mit einem Bruchteil von 2,2 % an ^{57}Fe . Sie wurden alle bei 4,18 K in Feldern zwischen 0 kG und 80 kG gemessen. Der Absorber mit $23,3 \text{ mg/cm}^3$ natürlichem Eisen ohne Glyzerin in der Lösung (Fig. 4 mittleres Spektrum) wurde auch bei 78 K und einem Feld von 0 kG gemessen.

Der Nachweis der γ -Quanten erfolgte mit einem Proportionalzählrohr Modell RSG-61 Reuter-Stokes, die Verarbeitung der Impulse mit konventioneller Elektronik und einem Vielkanalanalysator Modell Nuclear Data ND 2200 mit 1024 Kanälen.

⁺⁾ Leiter einer Mößbauergruppe von Professor Wegener am Physikalischen Institut der Universität Erlangen

I. Theorie

1. Das Flip-Flop Modell von van der Woude und Dekker [2]

Ein Mößbauer-Atom mit einem Spin $\vec{S}$ in einem Magnetfeld in z-Richtung kann nur die z-Komponenten $M = +S, S-1, \dots, -S+1, -S$ annehmen. Der Spin erzeugt am Ort des Atomkerns ein Hyperfeinfeld. Dieses wird proportional zu $S_z = M$ ange-
setzt.

$$H_{hf} = AM \quad (2)$$

Die Annahme, daß M und damit H_{hf} nur $2S+1$ diskrete Werte annehmen wird auch beibehalten, wenn $\vec{S}$ zeitabhängig wird, d.h. Übergänge in der Atomhülle vorkommen. Dahinter steht die Vorstellung eines unendlich schnellen Flippens des Spins zwischen den diskreten Stellungen (Flip-Flop). Der Grundzustand mit dem Kernspin I_g und der angeregte Zustand mit dem Spin I_a des Mößbauerkerns spalten im nun zeitabhängigen Hyperfeinfeld $H_{hf}(t) = AM(t)$ in nun $2I_g+1$ bzw. $2I_a+1$ Zustände auf. Die bei Übergängen $|I_a, m_a\rangle \rightarrow |I_g, m_g\rangle$ emittierte γ -Strahlung der Frequenz $\omega_0 = \frac{1}{\hbar}(E_a - E_g)$ wird mit der Flipfrequenz des Hüllenspins moduliert. Die Flipfrequenz $\emptyset$ tritt als Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit in folgendem Ansatz auf:

$$W(\omega_1/\omega_2, \Delta t) = \delta_{\omega_1, \omega_2} + \emptyset(\omega_1, \omega_2) \Delta t \quad (3)$$

W ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Kernübergang, der zur Zeit $t = \Delta t$ erfolgt, die Frequenz ω_2 hat, wenn ein zur Zeit $t = 0$ erfolgter Übergang die Frequenz ω_1 hatte. Dieser Ansatz definiert einen stationären Markoff-prozeß [6], wenn zusätzlich gefordert wird, daß die Wahrscheinlichkeit W_α dafür, daß ein zu einem beliebigen Zeitpunkt t erfolgender Kernübergang die Frequenz ω_α annimmt, zeitunabhängig ist. Der Ansatz (3) führt zu einer Differentialgleichung für eine Relaxationsfunktion $G(t)$. $G(t)$ beschreibt das zeitliche Abklingen der Amplitude der vom Kern emittierten und von der Hülle modulierten γ -Strahlung. Die Lösung der Differentialgleichung lautet:

$$G(t) = \vec{W} \cdot \exp \left\{ i (\omega_{\alpha\beta}) + (\varnothing_{\alpha\beta}) t \right\} \cdot \vec{1} \\ \vec{1} = (1, 1, \dots, 1)$$

$\vec{W}$ ist der Vektor mit $2S+1$ Komponenten W_{α} , $(\omega_{\alpha\beta})$ eine Matrix der Dimension $2S+1$ mit den Elementen $\omega_{\alpha\beta} = \omega_{\alpha} \delta_{\alpha\beta}$ und $(\varnothing_{\alpha\beta})$ eine $(2S+1)$ -dimensionale Matrix mit den Elementen $\varnothing_{\alpha\beta} = \varnothing(\omega_{\alpha}, \omega_{\beta})$. Das Mößbauerspektrum $I(\omega)$ läßt sich schreiben als

$$I(\omega) = \text{Re} \int_0^{\infty} e^{-i(\omega - \omega_0)t - \Gamma/2 t} G(t) dt \quad (4)$$

Γ ist die natürliche Linienbreite.

$G(t)$ eingesetzt liefert unter Berücksichtigung einer Skalenverschiebung $\omega \rightarrow \omega + \omega_0$

$$I(\omega) = \text{Re} \left\{ \vec{W} \cdot (A)^{-1} \cdot \vec{1} \right\} \quad (5)$$

mit

$$(A) = i \left\{ (\omega_{\alpha\beta}) - \omega (\delta_{\alpha\beta}) \right\} + (\varnothing_{\alpha\beta}) - \frac{\Gamma}{2} (\delta_{\alpha\beta}) \quad (6)$$

Die Frequenzen ω_{α} in $(\omega_{\alpha\beta})$ enthalten die Eigenschaften des Kerngrundzustandes und des angeregten Kernzustandes

$$\omega_{\alpha} = \frac{1}{\hbar} \left\{ (g_a m_{Ia} - g_g m_{Ig}) \beta_n H_{hf} \right\} \quad (7)$$

mit

$H_{hf} = A M_{\alpha}$, m_I = z-Komponente des Kernspins

g = g-Faktor des Kerns, β_n = Kernmagneton.

Der Kern von ^{57}Fe hat den Spin $I_a = 3/2$ und $I_g = 1/2$. Weil die γ -Strahlung in z-Richtung beobachtet wird, treten nur vier Kern- γ -Übergänge mit $\Delta m_I = 1$ mit den relativen Intensitäten q_K auf, die sich verhalten wie 3:1:1:3. Zu jedem Kernübergang K gehört ein Spektrum $I^K(\omega) = I(\omega_{\alpha}(m_{Ia}, m_{Ig}), \omega)$. Das gesamte Spektrum ist die Summe

$$I_{\text{ges}}(\omega) = \sum_{K=1}^4 q_K I^K(\omega) \quad (8)$$

Für das Eisenion Fe^{3+} mit dem Spin $S = 5/2$ kann man unter Annahme magnetischer Dipolwechselwirkung des Spins mit der Umgebung ($\Delta M=1$) die Matrix der Übergangswahrscheinlich-

keiten $\varphi_{\alpha\beta}$ bis auf einen Faktor Ω angeben, denn es gilt
[7] :

$$\begin{aligned}\varphi_{\alpha\beta} &= 2\Omega \cdot |\langle S, M_\beta | S_\pm | S, M_\alpha \rangle|^2 \\ &= \Omega \cdot (S_\mp M_\alpha)(S_\pm M_\alpha + 1)\end{aligned}\quad (9)$$

für $M_\beta = M_\alpha \pm 1$.

Der Faktor Ω wird im folgenden Relaxationsfrequenz genannt,
 $1/\Omega = \tau$ Relaxationszeit.

Der Vektor $\vec{W}$ ist im thermischen Gleichgewicht des Mößbauer-
spins mit seiner Umgebung durch Boltzmannfaktoren gegeben

$$\vec{W} = (s^5, s^4, s^3, s^2, s^1, 1) \quad (10)$$

$S = \exp(-\Delta E/kT_B)$, T_B = Temperatur des Wärmebads

ΔE = Energiedifferenz benachbarter Spinstellungen.

Der tiefste Zustand mit $M = -5/2$ hat dabei die größte
relative Besetzung 1.

Das Mößbauerspektrum $I_{\text{ges}}(\omega)$ ist hiermit numerisch be-
rechenbar, der einzige freie Parameter ist die Relaxations-
frequenz Ω .

2. Kurze Skizze zweier quantenmechanischer Theorien von Vollmann [3].

Der Hamiltonoperator H des gesamten Festkörpers
wird folgendermaßen aufgegliedert:

$$H = H_S + H_{AR} + H_R \quad (11)$$

Darin bedeuten:

H_S Hamiltonoperator eines noch festzulegenden Subsystems,
das in jedem Fall den Mößbauerkernel einschließt

H_R Hamiltonoperator der Umgebung des Subsystems
(R für Reservoir)

H_{AR} Wechselwirkung zwischen Subsystem und Umgebung.

Im sogenannten N-Modell (Nukleus) stellt der Kern das Subsystem dar: $H_S = H_N$. Als Reservoir ist die Elektronenhülle mit den angekoppelten Nachbaratomen anzusehen, H_{AR} ist die Hyperfeinwechselwirkung.

Im sogenannten A-Modell (Atom) stellt das ganze Atom das Subsystem dar: $H_S = H_A$, die übrigen Atome bilden das Reservoir. H_{AR} ist die Wechselwirkung zwischen dem Mößbaueratom und seinen Nachbarn.

Zur Berechnung der Mößbauerspektren benützt Vollmann eine ähnliche Formel wie (4) bei van der Woude. $G(t)$ ist darin jedoch ein quantenmechanischer Ausdruck, der den Operator H des Gesamtsystems enthält. Bei der Durchrechnung der beiden oben genannten Modelle verwendet Vollmann einen Superoperator-Formalismus im sog. Liouville-Raum [8]. Das N-Modell führt dabei zu anschaulichen analytischen Ausdrücken für die Parameter Linienbreite und Linienlage der Mößbauerlinien als Funktion von Korrelationszeiten, welche die Dynamik des Hüllenspins beschreiben. Eine schwerwiegende Einschränkung macht jedoch dieses Modell ungeeignet zur Berechnung von Mößbauerspektren bei langen Korrelationszeiten. Wenn τ die Größenordnung der Korrelationszeit angibt und Γ_{eff} die tatsächlich beobachtete Linienbreite, dann muß gelten:

$$\frac{1}{\hbar} \tau \Gamma_{\text{eff}} \ll 1 \quad (12)$$

D. h. nur Spektren für im Vergleich zu $\frac{\hbar}{\Gamma_{\text{eff}}}$ sehr kurzen Korrelationszeiten sind berechenbar.

Das A-Modell geht nicht von der Annahme stationärer Markoffprozesse und unendlich schneller Flip-Flops des Hüllenspins aus. Um zu rechenbaren Ausdrücken zu kommen, muß Vollmann jedoch sein System erheblich vereinfachen. So wird z. B. das Kristallfeld in (11) vernachlässigt. Der Atomspin besitzt dann $2S+1$ äquidistante Zeemanniveaus im äußeren Magnetfeld. Das damit erhaltene Ergebnis im A-Modell ist identisch mit dem Ergebnis von van der Woude.

Die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit ($\varnothing_{\alpha\beta}$ bei van der Woude) in der Hülle des Mößbaueratoms schreibt sich bei Vollmann für magnetische Dip-Dip. WW als

$$W_{M-1 \rightarrow M} = (M M | R | M-1 M-1) \quad (13)$$

R ist darin ein Superoperator im Liouvillerraum, $|k l\rangle$ sind Zustände in diesem Raum. R heißt Relaxationsoperator. Im Gegensatz zu van der Woude, bei dem $\varnothing_{\alpha\beta}$ ein Fitparameter ist, über dessen Struktur keine Aussagen mehr möglich sind, schlüsselt Vollmann den Ausdruck (13) weiter auf. Dazu ist ein Ansatz für die WW des Mößbauerspins $\vec{S}$ mit dem Wärmebad notwendig

$$H_{AR} = \sum_q (-)^q S_q T_{-q} \quad (14)$$

T ist ein Tensor erster Stufe, er repräsentiert den "Spin" des Reservoirs. Damit wird aus (13)

$$W_{M-1 \rightarrow M} = \frac{1}{2} \frac{e^{\frac{\Delta/kT_B}{e^{\Delta/kT_B}-1}}}{e^{\frac{\Delta/kT_B}{e^{\Delta/kT_B}-1}}} [S(S+1) - M(M-1)] \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\frac{\Delta}{\hbar}t} \langle [T_1(t), T_{-1}] \rangle dt \quad (15)$$

$\Delta = g \mu_B H$, $g = g$ -Faktor des Elektrons, $\mu_B =$ Bohrmagneton
H = Betrag des äußeren Feldes, $T_B =$ Temperatur des Wärmebads

$$\langle [T_1(t), T_{-1}] \rangle = \text{Spur} \{ \rho_R [T_1(t), T_{-1}] \} \quad (16)$$

$$T_1(t) = e^{iH_R t} T_1 e^{-iH_R t}$$

wobei ρ_R die Dichtematrix des Wärmebades bedeutet.

Vollmann sagt also magnetfeldabhängige Relaxationsfrequenzen im Rahmen des A-Modells voraus.

Der Nachteil des A-Modells (und der Woude-Theorie) liegt in der Unübersichtlichkeit des Endergebnisses; Linienbreiten und -positionen können nicht analytisch angegeben werden. Der entscheidende Vorteil liegt darin, daß $W_{M-1 \rightarrow M}$ ($\varnothing_{\alpha\beta}$ oder Ω) keinen Einschränkungen unterliegt, Mößbauerspektren können für $0 < W_{M-1 \rightarrow M} < \infty$ ausgerechnet werden.

In dieser Arbeit wurde zur Auswertung der gemessenen Spektren das mit dem spezialisierten A-Modell identische Modell van der Woudes gewählt. Eine gewisse Berechtigung dazu liefern folgende Argumente. Die Stärke der Kopplung des Mößbauerspins an seine Nachbarn sei dargestellt durch einen Skalar J , die Kopplung an den Kern durch A_M (Hyperfeinwechselwirkung). Für $J \gg A_M$ ist das N-Modell sinnvoll, weil der Spin dem Wärmebad folgt, für $A_M \gg J$ ist dagegen das A-Modell sinnvoller. Für alle in dieser Arbeit untersuchten Substanzen gilt

$$J \lesssim A_{hf} \lesssim J \quad (17)$$

Zur Anwendung des Woudemodells auf die Messungen mußte die Matrix (A) in (5) noch erweitert werden. So ist bei angewandten Magnetfeldern H_0 bis 80 kG dieses in (7) nicht mehr vernachlässigbar.

$$H_{hf} = A M + H_0 \quad (18)$$

Bei den Fe^{3+} -Ionen ist $A > 0$, d. h. H_0 addiert sich für $M > 0$ zum inneren Feld und subtrahiert sich für $M < 0$ (siehe Fig. 6). Berücksichtigt man in einfachster Weise eine Quadrupolaufspaltung, dann wird aus (7) mit (18):

$$W_\alpha = \frac{1}{\hbar} \left\{ (g_a m_{Ia} - g_g m_{Ig}) B_n (A M_\alpha + H_0) \right\} + \frac{1}{\hbar} E_Q (m_{Ia}^2) \quad (19)$$

E_Q = Quadrupolenergie.

Die Matrix (A) hat die aus (3, 6, 9) abgeleitete Form [2]

$$\begin{bmatrix} (i(\omega_1 - \omega) - \frac{\Gamma}{2} - 5\Omega) & 5\Omega & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 5s\Omega & (i(\omega_2 - \omega) - \frac{\Gamma}{2} - (5s+8)\Omega) & 8\Omega & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 8s\Omega & (i(\omega_3 - \omega) - \frac{\Gamma}{2} - (8s+9)\Omega) & 9\Omega & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 9s\Omega & (i(\omega_4 - \omega) - \frac{\Gamma}{2} - (9s+8)\Omega) & 8\Omega & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 8s\Omega & (i(\omega_5 - \omega) - \frac{\Gamma}{2} - (8s+5)\Omega) & 5\Omega \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 5s\Omega & (i(\omega_6 - \omega) - \frac{\Gamma}{2} - 5s\Omega) \end{bmatrix} \quad (20)$$

mit Elementen $\neq 0$ nur in der Haupt- und den beiden Nebendiagonalen. Das Verhältnis 5:8:9:8:5 ergibt sich aus (9).

Jede Zeile der Matrix (A) erzeugt vier Linien im Mößbauer-spektrum. Daher kann der Einfluß endlich dicker Absorber für jede der 24 Linien individuell berücksichtigt werden.

Eine gute Näherung für das Verhalten der Linienbreiten als Funktion der Absorberdicken gibt die Formel [9]

$$\Gamma' = \Gamma (1 + 0,27 T_{\text{eff}} I_{\text{rel}}) \quad (21)$$

$0 \leq T_{\text{eff}} \leq 5$, T_{eff} ist die effektive Dicke des Mößbauer-absorbers, I_{rel} ist die relative Intensität der individuellen Mößbauerlinie, Γ ihre natürliche Linienbreite. Das Verhalten der Linienhöhen h bei endlich dicken Absorbern findet man z. B. bei Wegener [10].

$$h \propto \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{I_{\text{rel}} T_{\text{eff}}}{2} \right) \cdot J_0 \left(i \frac{I_{\text{rel}} T_{\text{eff}}}{2} \right) \right\} \quad (22)$$

J_0 ist die nullte Besselfunktion.

Die Spektren $I_{\text{ges}}(\omega)$ (8) wurden, ausgehend von der Matrix (A) (20) unter Berücksichtigung der Absorberdickenkorrektur (21) und (22) mit einem Rechenprogramm auf der Siemens 306 an die gemessenen Spektren innerhalb eines Chi-Square Tests angefitet. Der einzige Fitparameter war die Relaxationsfrequenz Ω . Die Korrekturen (21) und (22) sind nur sinnvoll im Grenzfall langsamer Relaxationen, d.h. relativ gut aufgelösten Linien. In diesem Relaxationsbereich führten sie zu erheblichen Verbesserungen der Chi-Square Werte. Die Spektren der Nitrateinkristalle wurden sämtlich ohne Absorberdickenkorrektur gerechnet.

In den konzentrierten gefrorenen Lösungen (siehe Tabelle Seite 34) war der Einfluß einer Verteilung von Relaxationsfrequenzen auf die Mößbauerspektren erheblich. Um auch die Spektren dieser Absorber berechnen zu können, wurde ein Programm geschrieben, welches die mit der Relaxationsfrequenz Ω errechneten Spektren gemäß einer Gaußverteilung

$$G(\Omega) = \exp - \left(\frac{\Omega - \Omega_0}{\text{const}} \right)^2 \quad (23)$$

gewichtet und aufaddiert.

Leider ist die numerische Berechnung von Mößbauerspektren nach (8) und (5) unanschaulich und unübersichtlich. Deshalb soll versucht werden, innerhalb einer Plausibilitätsbetrachtung die Relaxationseffekte zwischen unendlich schneller und unendlich langsamer Relaxation qualitativ zu verstehen.

3. Plausibilitätsbetrachtung

Der Einfluß des flippenden Hüllenspins auf das Mößbauer-Spektrum hängt ab vom Verhältnis der Kernlarmorfrequenz $\omega_L(M) = 1/\hbar \cdot \beta_n g_a H_{hf}(M)$ des angeregten Kerns zur Relaxationsfrequenz Ω . Zwei Grenzfälle liegen vor, wenn $\Omega \ll \omega_L$ und wenn $\Omega \gg \omega_L$ gilt. Im ersten Fall sieht der präzedierende Kern während eines Umlaufs einen diskreten Feldwert. Es gibt sechs diskrete Felder für $M = -5/2, -3/2, \dots, +3/2, +5/2$. Das Spektrum besteht also aus sechs überlagerten Vierlinienspektren (longitudinale Betrachtung) verschiedener Aufspaltung mit Linien natürlicher Breite. Im zweiten Fall sieht der Kern den Zeitmittelwert $\bar{H}_{hf}$ des von der Hülle erzeugten Hyperfeinfeldes $H_{hf}(t)$. Ist dieser von Null verschieden, so besteht das Spektrum aus vier Linien mit natürlicher Linienbreite.

Wird die Relaxationsfrequenz von sehr großen Werten aus kleiner, dann kommt sie schließlich in einen Bereich, in dem die Zeitmittelung über $H_{hf}(t)$ nicht mehr erlaubt ist. Am Kernort wirken dann Felder, die um $\bar{H}_{hf}$ streuen. Da die magnetische Aufspaltung der beiden Außenlinien etwa sechsmal größer ist als die der beiden Innenlinien, machen sich die Streufelder am augenfälligsten an den Außenlinien durch starke Verbreiterungen bemerkbar.

Auf ähnliche Weise kann man argumentieren, wenn Ω von Null aus ansteigt. Im folgenden sollen so vier Fälle von Relaxation qualitativ beschrieben werden, die in den Messungen realisiert wurden.

Ein Spektrum, welches zum Hüllenzustand $|S, M\rangle$ gehört, heiße von jetzt an M-Spektrum, die Linien M-Linien.

a) Mittlere Flipfrequenz $\bar{\omega} := 1/5 \sum_{\alpha} \omega_{\alpha, \alpha+1} \approx \omega_L(\pm 1/2)$

Die Hüllenzustände zu $M = \pm 1/2$ erzeugen das kleinste Hyperfeinfeld am Kernort. In diesem Feld hat der angeregte Kern die kleinste Larmorfrequenz $\omega_L(\pm 1/2)$. Steigt $\bar{\omega}$ von 0 aus an und nähert sich dem Wert von $\omega_L(\pm 1/2)$, so müssen sich die Umklapprozesse immer stärker bemerkbar machen. Die Spins können aus beiden Stellungen $M = \pm 1/2$ nach unten ($1/2 \rightarrow -1/2$, $-1/2 \rightarrow -3/2$) und nach oben klappen ($1/2 \rightarrow +3/2$, $-1/2 \rightarrow +1/2$). Die Möglichkeit, symmetrisch um $H_{hf} = \pm A/2$ streuende Felder am Kernort anzutreffen, ist damit gegeben.

Weil die Larmorfrequenz des angeregten Korns im Feld der $\pm 3/2$ - und $\pm 5/2$ -Zustände noch groß gegen $\bar{\omega} \approx \omega_L(\pm 1/2)$ ist, erwartet man in diesem Bereich von $\bar{\omega}$ deshalb stark symmetrisch verbreiterte Außenlinien mit unveränderter Position der $\pm 1/2$ -Spektren, höchstens leicht verbreiterte Außenlinien der $\pm 3/2$ -Spektren und praktisch unverbreiterte Außenlinien der $\pm 5/2$ -Spektren.

b) $\bar{\omega} \approx \omega_L(\pm 3/2)$

Auch aus den Zuständen mit $M = \pm 3/2$ können die Spins nach unten ($+3/2 \rightarrow +1/2$, $-3/2 \rightarrow -5/2$) und nach oben klappen ($+3/2 \rightarrow +5/2$, $-3/2 \rightarrow -1/2$). Man erwartet in diesem Bereich von $\bar{\omega}$ demnach analog zu a) symmetrische Verbreiterungen, jedoch keine Positionsänderungen der Außenlinien der $\pm 3/2$ -Spektren.

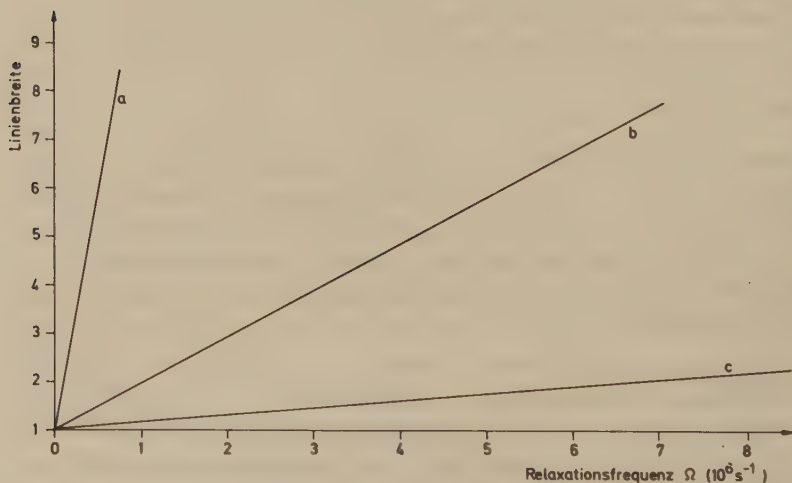
c) $\bar{\omega} \approx \omega_L(\pm 5/2)$

Aus den Zuständen mit $M = \pm 5/2$ können die Spins nur nach unten ($+5/2 \rightarrow +3/2$) bzw. nur nach oben klappen ($-5/2 \rightarrow -3/2$). Die Streufelder am Kernort müssen dem Betrage nach kleiner als $H_{max} = 5/2 A$ sein. Für $\bar{\omega} \approx \omega_L(\pm 5/2) = 5 \omega_L(\pm 1/2)$ sind unsymmetrisch nach innen verbreiterte Außenlinien der $\pm 5/2$ -Spektren zu erwarten.

d) $\omega_L(\pm 5/2) < \bar{\vartheta} < \infty$

Da für $\bar{\vartheta} \rightarrow \infty$ nur der zeitliche Feldmittelwert $\bar{H}_{hf}$ am Kernort wirkt und $\bar{H}_{hf} < H_{max}$ gilt, müssen sowohl Form, als auch Position der $-5/2$ -Linien (sie sind die einzigen aufgelösten Linien in den Spektren der Nitratkristalle) in dem Bereich $\omega_L(-5/2) < \bar{\vartheta} < \infty$ stark von $\bar{\vartheta}$ abhängen. Die unsymmetrische Verbreiterung muß übergehen in eine symmetrische Verbreiterung, die schließlich verschwindet. Die Aufspaltung des Spektrums muß um einen Faktor $\bar{H}_{hf}/H_{max}$ kleiner werden.

Figur 2 und 3 zeigen die aus dem Woude-Modell gewonnenen theoretischen Abhängigkeiten der Linienverbreiterungen und -Lagen von der Relaxationsfrequenz Ω .

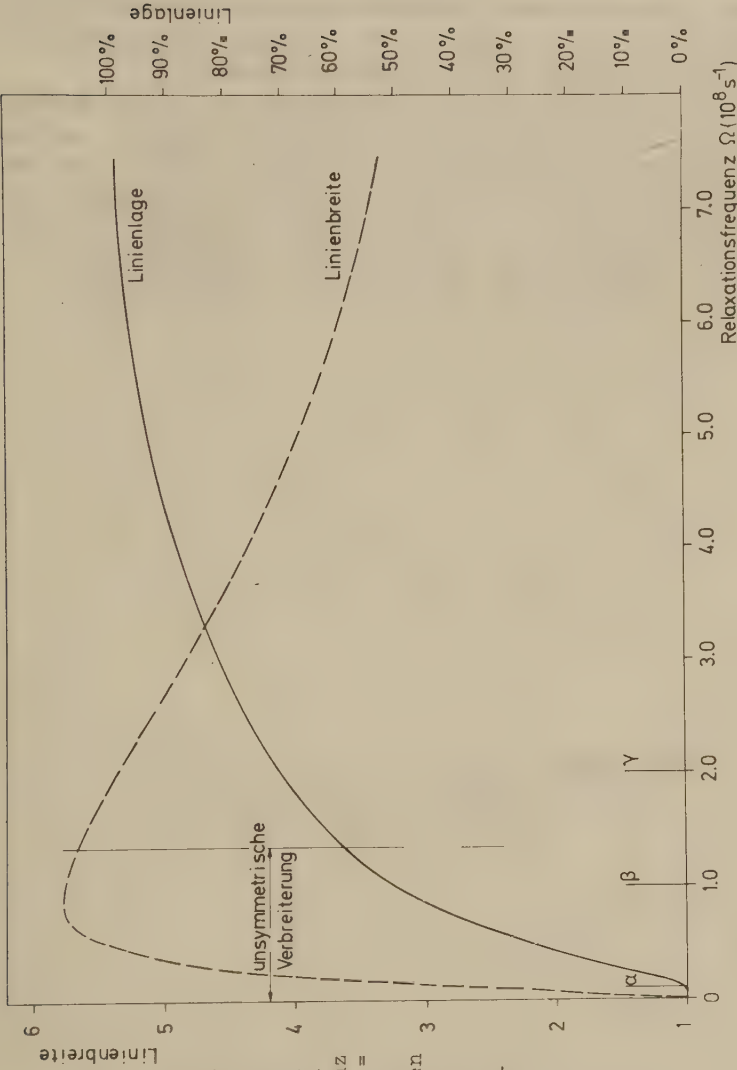


Figur 2: Theoretische Linienbreiten in Einheiten der natürlichen Linienbreite als Funktion der Relaxationsfrequenz bei 15 kG äußerem Feld. Die Werte sind den mit dem van der Woude-Modell berechneten Spektren entnommen. Die Geraden a, b und c beschreiben die Außenlinien der $+1/2$ -Spektren, der $-3/2$ -Spektren und der $-5/2$ -Spektren

Figur 3:

Theoretische
Linienbreiten
in Einheiten
der natürlichen
Linienbreite,
Linienlagen
zwischen voller
Aufspaltung von
585 kg (0 %) und
dem der Magneti-
sierung entspre-
chenden inneren
Feld (100 %) als
Funktion der Re-
laxationsfrequenz
(äußeres Feld $H = 30$ kg).

Die Werte gehören
zu den $-5/2-$
Außenlinien der
mit dem Woude-
Modell berechne-
ten Spektren.



Der in Figur 2 gewählte Bereich von Ω deckt sich etwa mit dem in den gefrorenen Lösungen gemessenen. Die Linienlagen hängen hier nicht von Ω ab. Die Linienverbreiterungen sind direkt proportional zur Relaxationsfrequenz.

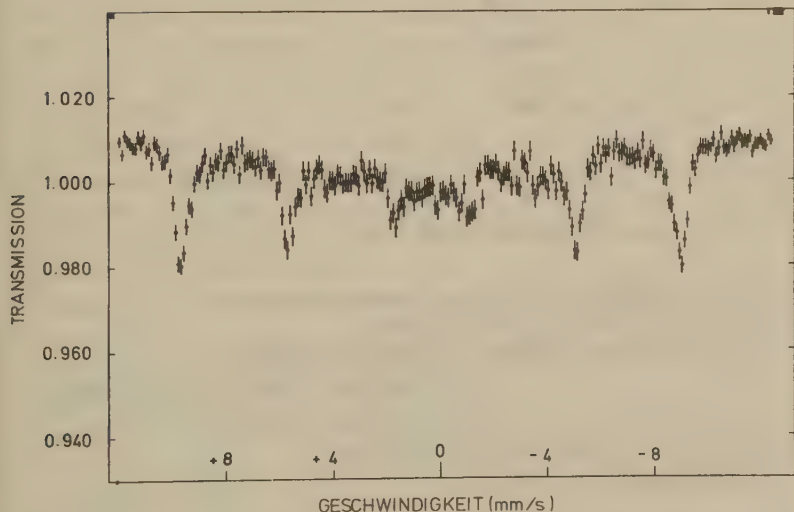
In Figur 3 bezeichnet α , β , γ jeweils die größte gemessene Relaxationsfrequenz in den gefrorenen Lösungen, den Einkristallen mit der Richtung $[111] \parallel \vec{H}$, $[110] \parallel \vec{H}$ und den Einkristallen mit der Richtung $[001] \parallel \vec{H}$. In dieser Figur wird deutlich, daß alle Messungen in dem Bereich der Relaxation liegen, in dem die Parameter, welche die Spektren charakterisieren, am empfindlichsten von Ω abhängen.

II. Meßergebnisse, Fits, Diskussion

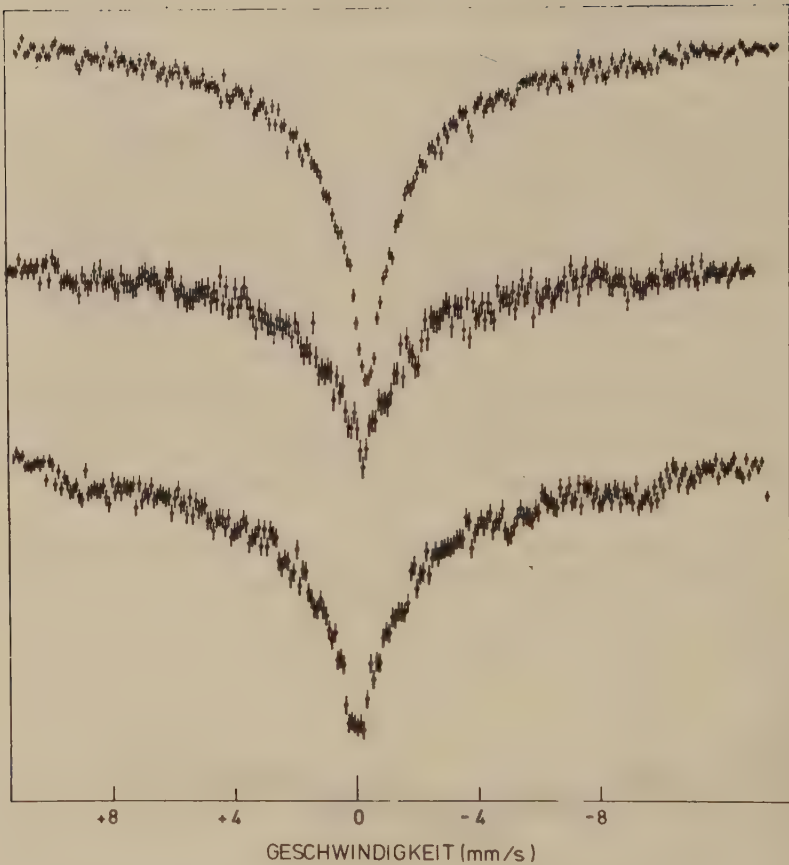
1. Gefrorene Lösungen von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Gemessen wurden Absorber mit vier verschiedenen Konzentrationen bei äußeren Feldern zwischen 0 kG und 80 kG, meist in Schritten von 10 kG, (siehe Tabelle Seite 34). Alle Spektren wurden mit dem van der Woude-Modell auf der Rechenanlage Siemens 306 gefittet. Als Maß für die Güte der Fits diente das Chiquadrat, dessen Minimum für jedes Spektrum einzeln durch Variieren des Fitparameters Ω (bzw. der Ω -Verteilung) gefunden wurde. Die Anpassung der Intensitätsskalen von Theorie und Messung vermittelte ein für jedes Spektrum neu berechneter Skalenfaktor. Die Lagen der Spektren (Isomerieverschiebung) und die Eichung wurden jeweils der Messung entnommen.

Figur 4 und 5 zeigen die bei 0 kG und 4,18 K gemessenen Spektren für alle vier Konzentrationen.



Figur 4: Nullfeldspektrum des 0,42 molaren Absorbers in Glyzerin. Ordinate: relative Intensität, Temperatur: 4,18 K



Figur 5: Nullfeldspektren von gefrorenen Lösungen verschiedener Konzentration.

Von oben nach unten: 1,25 molare Lösung,

0,43 molare Lösung ohne Glyzerin,

0,96 molare Lösung.

Ordinate: relative Intensitäten.

Temperatur: 4,18 K

Die Einzellinien sehen alle sehr ähnlich aus. Sie besitzen keine Lorentzform, sondern eher Dreiecksform mit weiten Ausläufern. Bei ungefähr $\pm 9 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$ deuten sich Linien an. Die Linienbreiten der Einzellinien sind etwa gleich der zehnfachen natürlichen Linienbreite. Diese Tatsache weist auf starke Relaxationseffekte hin. Der 0,42 molare Absorber ohne Glyzerin (Figur 5 mittleres Spektrum) wurde auch bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs ohne Anlegen eines äußeren Feldes gemessen. Das erhaltene Spektrum unterscheidet sich in Linienform und Linienbreite nicht von dem Spektrum bei 4,18 K. Die Relaxation wird demnach hauptsächlich durch die temperaturunabhängige Spin-Spin Wechselwirkung hervorgerufen. Den gleichen Schluß muß man aus dem in Figur 4 gezeigten Spektrum des 0,42 molaren Absorbers mit 60 % Glyzerin ziehen. Das beigefügte Glyzerin verhindert die Bildung von Clustern aus $\text{Fe}(\text{6H}_2\text{O})^{3+}$ -Ionen [4]. Der mittlere Ionenabstand ist wegen der statistischen Verteilung der Ionen größer als beim entsprechenden Absorber ohne Glyzerin und damit die Spin-Spin WW und die Relaxationseffekte kleiner. Das Spektrum von Figur 4 weist eine Aufspaltung von $18,77 \frac{\text{mm}}{\text{sec}}$ entsprechend einem effektiven Feld von 585 kG am Kernort auf. Relaxationseffekte spielen eine geringe Rolle; die Linien sind nur wenig verbreitert. Das Spektrum besteht aus einer Überlagerung der von den drei Kramersdoublets der Hülle erzeugten Spektren.

Afanasév befaßte sich mit der Struktur des Hüllenhiltonians von Fe^{3+} -Ionen in verdünnten gefrorenen Lösungen [11]. Er analysierte Mößbauerspektren gefrorener wässriger Lösungen von $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ mit pH = 0. In diesen Lösungen liegen die Ionen wie bei den Nitratlösungen in Form von $\text{Fe}(\text{6H}_2\text{O})^{3+}$ vor. Das von Afanasév bei 4,18 K ohne äußeres Feld aufgenommene Mößbauerspektrum stimmt in den Aufspaltungen und Intensitätsverhältnissen mit dem Spektrum von Figur 4 innerhalb des Fehlers überein. Die unter Anwendung kleiner äußerer Magnetfelder bis 200 Gauß gewonnenen Erkenntnisse über den Hamiltonian der Elektronenhülle von Fe^{3+} -Ionen in Lösungen von $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ mit pH = 0 sind deswegen übertragbar auf die gleichen Ionen in Lösungen von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ mit pH = 0. Zu den wichtigsten Ergebnissen zählen:

a) Zwei der drei Kramersdubletts erzeugen identische Spektren mit einer Aufspaltung von 585 kG effektivem Magnetfeld am Kernort.

b) Die Spektren sind in erster Näherung berechenbar mit einem Hamiltonian der Form

$$H = D (S_z^2 - \frac{1}{3} (S+1)S) + E (S_x^2 - S_y^2) \quad (24)$$

mit $E/D \approx 1/3$.

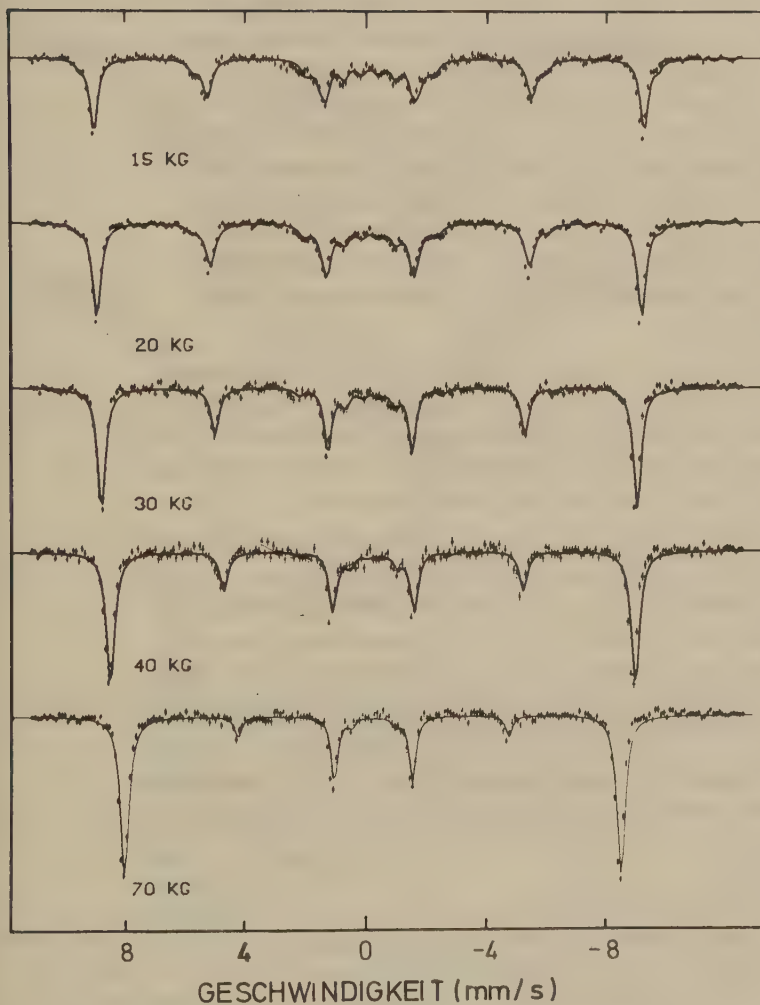
c) $2/3$ der Gesamtfläche des Nullfeldspektrums (äußeres Feld $H = 0$) gehört zu den beiden identischen Spektren; die Kramersdubletts sind etwa gleich besetzt.

d) Der Abstand Δ zwischen zwei Kramersdubletts ist sehr groß gegen 0,03 K (entsprechend 200 G).

Die Ergebnisse a), b), c) und d) ermöglichen eine grobe Abschätzung für die Kristallfeldaufspaltung Δ :

$$0,1 \text{ K} \lesssim \Delta \lesssim 1 \text{ K} \quad (25)$$

Figur 6 zeigt die mit einem äußeren Feld zwischen 15 kG und 70 kG gewonnenen Spektren des 0,42 molaren Absorbers mit Glyzerin. Die Ordinateneinheit ist beliebig aber gleich für alle Spektren. Die durchgezogenen Linien stellen die Fitkurven dar. Der einzige Fitparameter ist die Relaxationsfrequenz Ω . Sie ergibt sich zu null (keine Relaxation) für $H > 20$ kG und zu $\Omega = 0,06 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ für $H = 20$ kG bzw. $H = 15$ kG (zum Vergleich - die Lebensdauer des angeregten Kerns in ^{57}Fe beträgt $\approx 10^{-7} \text{ s}$). In den Spektren mit $H = 20$ kG bzw. 15 kG kann man 16 Linien identifizieren. Neben den Linien, die zum Hüllenspin mit $M = -5/2$ und $M = -3/2$ gehören, treten auch die zum Spin mit $M = +5/2$, $M = +3/2$ und $M = +1/2$ gehörigen auf, weil das äußere Feld H sich im ersten Fall (M negativ) vom inneren Feld am Kernort subtrahiert, im zweiten Fall (M positiv) jedoch addiert. Die Aufspaltung nimmt im ersten Fall mit wachsendem H ab, im zweiten Fall zu. Von links nach rechts gehören die Linien zum Hüllenspin:



Figur 6: Spektren des 0,42 molaren Absorbers mit Glyzerin bei verschiedenen äußeren Feldern.

Ordinate: relative Intensitäten

Temperatur: 4,18 K

Fits: durchgezogene Linien

$M = +5/2$ (Außenlinie als kleine Schulter erkennbar),
 $-5/2$ (Außenlinie), $+3/2$ (kleine Schulter, Außenlinie),
 $-3/2$ (Außenlinie), $+1/2$ (Außenlinie als Schulter), $-5/2$
bzw. $-1/2$ (Innen- und Außenlinie überlagert), $\pm 3/2$
(Innenlinien überlagert), $\pm 1/2$ (Innenlinien überlagert)
und symmetrisch weiter. Die Boltzmannbesetzung der Hül-
lenzustände ist der Grund dafür, daß in den Spektren
mit $H > 30$ kG nur noch die von den Zuständen mit $M =$
 $-5/2$ und $M = -3/2$ erzeugten Linien deutlich hervortre-
ten; die Zustände mit $M > -3/2$ sind praktisch nicht
mehr besetzt.

Die Fits geben die Intensitätsverhältnisse der Linien
nur unter Benützung der Absorberdickenkorrektur (21,22)
gut wieder. Die Außenlinien der zu $M = -5/2$ und $M = -3/2$
gehörigen Spektren sind abgesehen von der Verbreiterung
durch endliche Absorberdicke unverbreitert.

Um den Einfluß der sehr großen Relaxationszeit von $\approx 10^{-6}$ s
auf das Mößbauerspektrum zu studieren, wurde der zentrale
Teil der Spektren von Figur 6 mit höherer Auflösung im
Bereich $10 \text{ kG} \leq H \leq 20 \text{ kG}$ nochmals gemessen (durch Er-
niedrigung der Geschwindigkeit der Quelle von $0,1 \frac{\text{mm/s}}{\text{Kanal}}$
auf $0,034 \frac{\text{mm/s}}{\text{Kanal}}$). Figur 7 zeigt zwei Fits der selben Mes-
sung bei $H = 18$ kG (durchgezogene Linien).

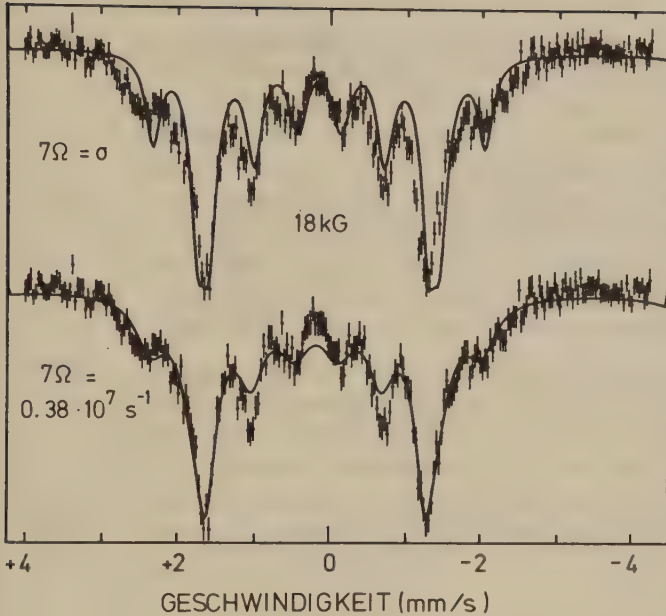
Die angegebenen Relaxationsfrequenzen sind mit dem Faktor
7 versehen. Dies hat folgenden Sinn: Wegen (9) gilt:

$$\varnothing_{12} : \varnothing_{23} : \varnothing_{45} : \varnothing_{56} = 5 : 8 : 9 : 8 : 5 \quad (26)$$

Die z-Komponente des Spins $M = -5/2, \dots, +5/2$ ist von
1 bis 6 durchnummeriert. Mit der Definition

$$\bar{\varnothing} = \frac{1}{5} \sum_{\substack{\alpha=1 \\ \beta=\alpha+1}}^5 \varnothing_{\alpha\beta} = 7\Omega \quad (27)$$

kann man 7Ω verstehen als die mittlere Übergangswahr-
scheinlichkeit pro Zeiteinheit in der Hülle.



Figur 7: Zentraler Teil der Spektren des 0,42 molaren Absorbers mit Glyzerin in höherer Auflösung. Beide Spektren sind bei 18 kG aufgenommen worden. 7Ω ist die mittlere Übergangswahrscheinlichkeit in der Elektronenhülle des Mößbaueratoms und gleichzeitig der Fitparameter für die durchgezogenen Kurven.

Ordinate: relative Intensitäten

Temperatur: 4,18 K

Die theoretische Kurve für $7\Omega = 0$ stimmt mit der Messung nur in den beiden innersten Linien einigermaßen überein. Die überlagerten $\pm 3/2$ -Innenlinien sind zu niedrig und die $+1/2$ -Außenlinien erheblich zu schmal.

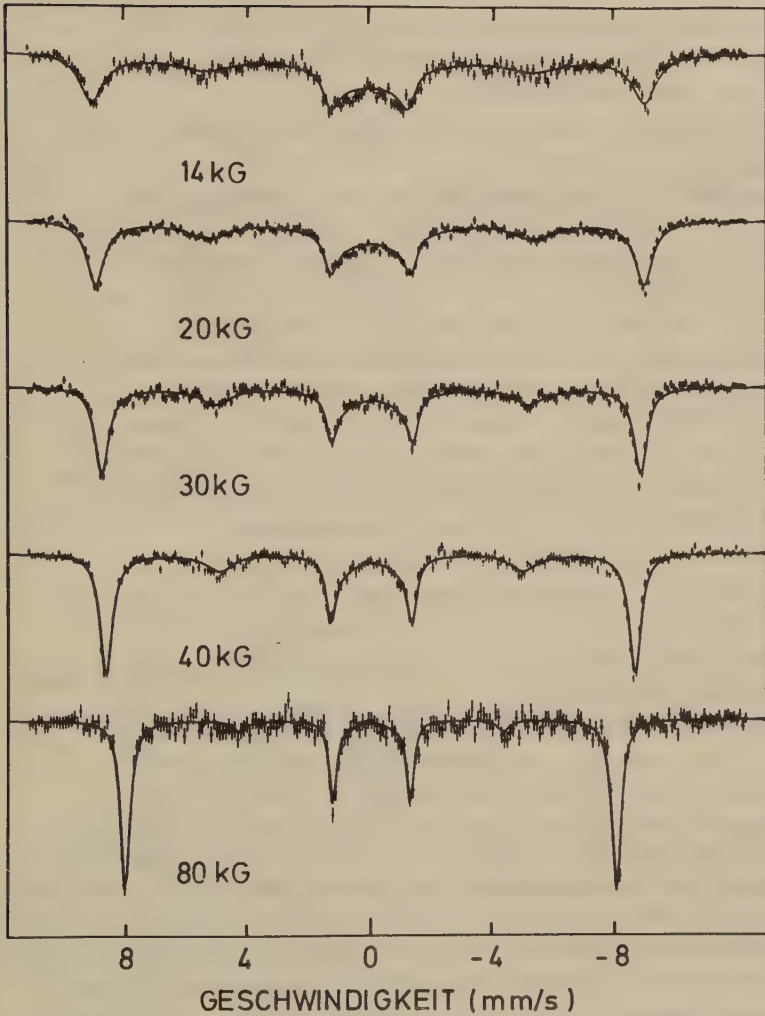
Der Fit mit $7\Omega = 0,38 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ gibt die äußeren vier Linien der Messung recht gut in Intensität und Form wieder. Die $+1/2$ -Außenlinien sind stark verbreitert. Die ebenfalls verbreiterten $-1/2$ -Außenlinien erzeugen durch Überlagerung mit den $-5/2$ -Innenlinien die starke Asymmetrie der großen Linien.

Die schlechte Übereinstimmung dieses Fits mit den inneren vier Linien ist vermutlich in der Hauptsache ein Effekt des Kristallfeldes. Die im Fit angenommene Äquidistanz der Zeemanniveaus scheint nicht zuzutreffen. Liegt z. B. das Niveau mit $M = -3/2$ tiefer als angenommen d.h. es ist stärker besetzt, dann treten die $-3/2$ Innenlinien entsprechend intensiver auf. Berücksichtigt man noch die statistische Verteilung der Ionen, indem man sehr lange Relaxationszeiten ($\Omega \rightarrow 0$) zuläßt, dann werden auch die restlichen Diskrepanzen zwischen Theorie und Messung in der Mitte des Spektrums qualitativ verständlich.

Die hier vorliegende Relaxation gehört zum oben diskutierten Fall a) der Plausibilitätsbetrachtung, denn für $M = \pm 1/2$ ergibt sich ein Kernortfeld von $585/5 = 117$ kG und eine Kernlarmorfrequenz $\omega_L(1/2)$ von $0,58 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$. Diese Frequenz liegt nur wenig über der gefitteten mittleren Flipfrequenz $\bar{\nu}$.

Figur 8 zeigt die Spektren des 0,42 molaren Absorbers ohne Glyzerin bei äußeren Feldern H zwischen 14 kG und 80 kG (Spektrum mit $H = 0$ siehe Figur 5 Mitte). Der Absorber ist weiß und undurchsichtig. Der Vergleich des Nullfeldspektrums mit dem Nullfeldspektrum des Absorbers gleicher Konzentration mit Glyzerin (Figur 4) beweist das Vorliegen von Clustern der $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ -Ionen.

Die Fitkurven sind durchgezogen, die Intensitätsmaßstäbe wieder für alle Spektren gleich. Der einzige Fitparameter Ω ist wie bei den Spektren von Figur 6 magnetfeldabhängig (vergleiche Figur 12). Die Intensitätsverhältnisse werden im Fit nur durch Anwendung der Absorberdickenkorrektur (21, 22) gut wiedergegeben, die Ω -Werte ohne die Korrektur stark verfälscht. An die Stelle der scharfen Strukturen der Spektren von Figur 6 treten jetzt verwaschene Strukturen, welche die erheblich stärkeren Relaxationseffekte verdeutlichen. Die beiden zentralen Linien sind unsymmetrisch, der Zwischenraum insbesondere für $H < 40$ kG stark aufgefüllt. Die zweite und fünfte Linie von links



Figur 8: Spektren des 0,42 molaren Absorbers ohne Glyzerin mit Ionenclustern bei verschiedenen äußeren Feldern.
Ordinate: relative Intensitäten
Temperatur: 4,18 K
Fits: durchgezogene Linien

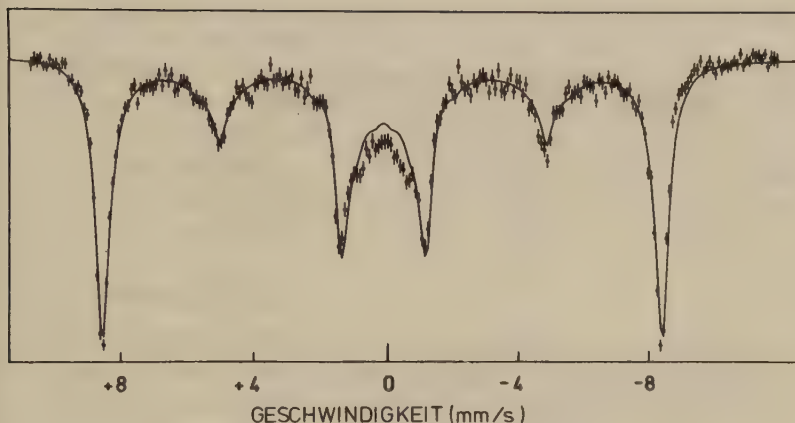
(oder rechts) sind gegenüber den entsprechenden Linien in Figur 6 bis zu 4-fach symmetrisch verbreitert, ihre Positionen aber unverändert.

Das Hyperfeinfeld für $M = -3/2$ ist dem Betrage nach gleich $\frac{585}{5} \cdot 3 = 351$ kG stark. Der Spin des angeregten Kerns präzediert in diesem Feld mit der Larmorfrequenz $\omega_L(3/2) = 1,74 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$. Die gefittete mittlere Frequenz $\bar{\nu}$ des 40 kG-Spektrums z. B. beträgt $\bar{\nu} = 7\Omega = 2,5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$. Sie liegt nahe bei der Kernlarmorfrequenz $\omega_L(3/2)$, d.h. die Spektren von Figur 8 fallen in die Kategorie b) der obigen Plausibilitätsbetrachtung. Daß der Übergang zwischen den verschiedenen Bereichen der Relaxation fließend ist, deutet sich durch die asymmetrische Verbreiterung der Linien 1 und 6 der Spektren mit $H < 40$ kG an, welche im Fall c) der obigen Betrachtung gefordert wird.

Das 14 kG-Spektrum weicht in der Mitte deutlich von der Fitkurve ab. Als Erklärung bietet sich wieder eine Überbesetzung des $-3/2$ Niveaus im Sinne einer abgesenkten Energie dieses Niveaus und eine geringe Streuung der Relaxationsfrequenzen an.

Das Spektrum von Figur 9 wurde bei $H = 24$ kG mit einem 0,96 molaren Absorber mit 60 % Glyzerin aufgenommen. Der Absorber ist glasig durchsichtig. Die oktaedrisch von Wassermolekülen umgebenen Fe^{3+} -Ionen sind statistisch verteilt und bedingen dadurch eine Verteilung von Relaxationszeiten. Die Fitkurve in Figur 9 wurde mit einer Verteilung $G(\Omega)$ (23) mit $\Omega_0 = 0,5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$, einer Breite $\text{const} = 0,68 \cdot 10^7 \cdot \text{s}^{-1}$ und neun Stützpunkten ⁺⁾ unter Berücksichtigung der Absorberdickenkorrektur (21,22) berechnet. Durch Einbeziehung der Relaxationsfrequenz $\Omega = 0$ wird die Form der Linien 2 und 5 im Fit gut erfaßt. Das verstärkte Auftreten von sehr langen Relaxationszeiten (große Ionenabstände) in diesem Absorber, verglichen mit dem Absorber von Figur 8 (mit Ionenclustern!), erklärt die spitze Form dieser Linien und das stärkere Hervortreten der $-3/2$ -Innenlinien.

⁺⁾ Gemeint sind neun Äquidistante Punkte auf der Ω -Achse, an denen die Spektren berechnet und mit $G(\Omega)$ gewichtet wurden.



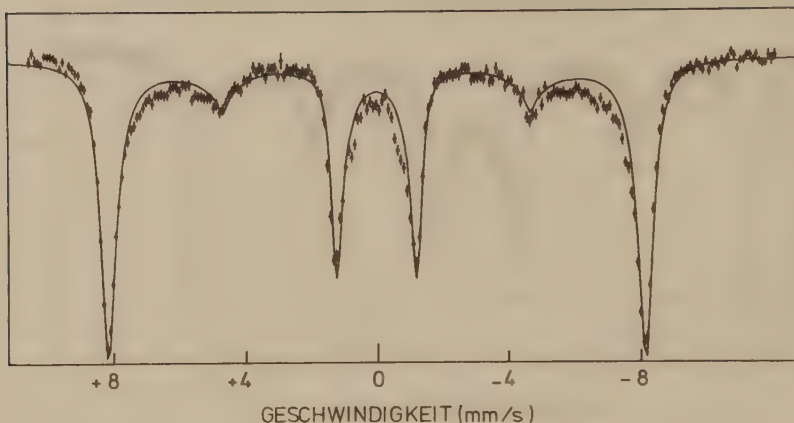
Figur 9: Spektrum des 0,96 molaren Absorbers bei 24 kG.

Die durchgezogene Fitkurve wurde mit einer Gaußverteilung von Relaxationsfrequenzen um $\Omega = 0,5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ berechnet.

Ordinate: relative Intensität, Temperatur: 4,18 K

Der Schwerpunkt der für den 0,96 molaren Absorber gewählten Ω -Verteilung liegt im gleichen Bereich, wie die Ω -Werte des 0,42 molaren Absorbers ohne Glyzerin. Die Abstände der Ionen in den Clustern sind folglich vergleichbar mit dem mittleren Abstand der Ionen im 0,96 molaren Absorber. Er beträgt 12 Å.

Ein 0,96 molarer Absorber wurde auch ohne Glyzerin hergestellt, Mößbauerspektren für zwei Felder $H = 10 \text{ kG}$ und $H = 20 \text{ kG}$ aufgenommen. Der Absorber und die Spektren stimmten mit dem 0,96 molaren Absorber mit Glyzerin und den dazugehörigen entsprechenden Spektren völlig überein. Die Konzentration von 0,96 Mol/Liter an Ionen reicht offenbar schon zur Glasbildung aus [5] .



Figur 10: Spektrum des 1,25 molaren Absorbers bei 40 kG.
Die durchgezogene Fitkurve wurde mit einer
Gaußverteilung von Relaxationsfrequenzen um
 $\Omega = 0,82 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ berechnet.
Ordinate: relative Intensität. Temperatur: 4,18 K.

Ein Spektrum des 1,25 molaren (1,25 m) Absorbers mit $H = 40 \text{ kG}$ ohne Glyzerin zeigt Figur 10. Dieser Absorber gehört zur Klasse der glasartigen mit statistisch verteilten Ionen. Der mittlere Ionenabstand beträgt $11 \text{ \AA}$. Die Verteilung der Relaxationszeiten hat einen noch größeren Einfluß auf das Spektrum, als bei dem 0,96 m Absorber. Die Fitkurve wurde mit einer Verteilung $G(\Omega)$ (23) mit $\Omega_0 = 0,82 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$, einer Breite $\text{const} = 0,82 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ und neun Stützpunkten berechnet. Das Fehlen der sehr kurzen Relaxationszeiten (kleine Ionenabstände) in der theoretischen Verteilung $G(\Omega)$ dürfte verantwortlich sein für die Abweichungen zwischen Theorie und Messung im Raum zwischen Linie 1 und 2 bzw. 5 und 6. Sehr lange Relaxationszeiten

kommen auch in diesem Absorber wieder mit erheblichem Gewicht vor, was durch die Spitzen der Linien 2 und 5 und die spitzen $-3/2$ -Innenlinien belegt wird.

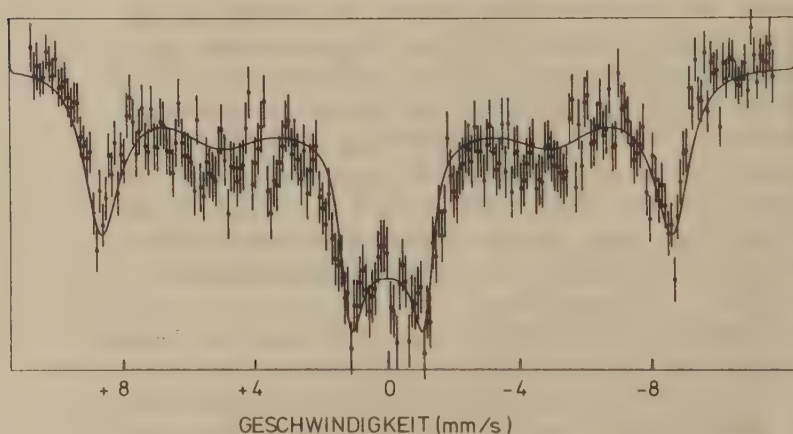
Die Relaxation in diesem Absorber gehört deutlich dem Fall c) der obigen Plausibilitätsbetrachtung an. Die $-5/2$ -Außenlinien sind bei 40 kG äußerem Feld noch um den Faktor 2 verbreitert und erkennbar asymmetrisch. Die Larmorfrequenz $\omega_L(5/2)$ des Kernspins im Feld von 585 kG beträgt $2,9 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$, die der Lage der Ω -Verteilung entsprechende mittlere Übergangswahrscheinlichkeit $5,74 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$.

Zusammenfassung

Die Spektren des 0,42 molaren Absorbers mit Glyzerin mit statistischer Verteilung der $\text{Fe}(\text{6H}_2\text{O})^{3+}$ -Ionen und die Spektren des 0,42 molaren Absorbers ohne Glyzerin mit Ionenclustern lassen sich sehr gut mit einer einzigen Relaxationsfrequenz Ω fitten (für ein bestimmtes äußeres Feld H). Beim erstgenannten Absorber liegt dies daran, daß die eigentlich zu wählende Verteilung bei sehr kleinen Werten von Ω liegt und nur die von den Hüllenspinkomponenten $M = \pm 1/2$ erzeugten Spektren beeinflusst, welche zum großen Teil von anderen Linien überlagert werden. Im zweitgenannten Absorber gibt es offensichtlich weder sehr große, noch sehr kleine Relaxationszeiten (vergleiche Figur 8 mit Figur 9). Der Schluß liegt nahe, daß die Ionencluster relativ einheitliche Gebilde mit einem Abstand der Eisenionen von etwa $12 \text{ \AA}$ darstellen.

Bei höheren Eisenkonzentrationen beeinflusst die Verteilung der Relaxationsfrequenzen die Spektren erheblich. Die richtige Ω -Verteilung ist wegen Rechenzeiten bis zu einer halben Stunde pro Spektrum schwer zu finden. Aus diesem Grunde wurde in Figur 9 und 10 nur je ein besonders gut gelungener Fit der ganzen Meßreihe dargestellt.

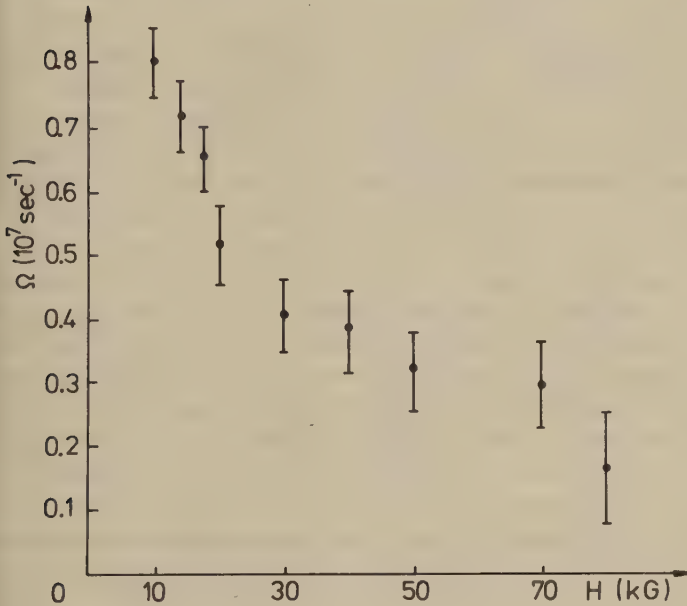
Von den 0,42 m Absorbern wurden auch Spektren mit einem äußeren Magnetfeld H zwischen 0 kG und 15 kG aufgenommen. Figur 11 zeigt ein Beispiel. Auffallend ist die zu kleine Intensität des Fits zwischen den Innen- und Außenlinien des $-5/2$ -Spektrums. Diese Tendenz verstärkt sich mit kleiner werdendem Feld H . Die Wechselwirkungsenergie der Hülle mit dem Kristallfeld wird anscheinend vergleichbar mit der Zeemanenergie des Hüllenspins. Die Hüllenzustände sind dann keine Eigenzustände mehr von S_z , ihre Besetzung anders als die der äquidistanten Zustände $|S, M\rangle$. Über Betrag und Richtung des Hyperfeinfeldes H_{hf} ist keine einfache Aussage mehr möglich. Die Quantisierungsachse parallel zu $\vec{H}_{hf}$ ($H_{hf} \gg H$) liegt im allgemeinen schräg zu $\vec{H}$. Es können alle sechs Kernübergänge beobachtet werden (parallel zu $\vec{H}$). Im Spektrum von Figur 11 deuten sich die neu auftretenden Linien möglicherweise bereits an.



Figur 11: Spektrum des 0,42 molaren Absorbers ohne Glyzerin mit durchgezogener Fitkurve. Äußeres Feld $H = 8$ kG
Ordinate: relative Intensität, Temperatur: 4,18 K.

Zu beachten: Zu geringe Intensität des Fits zwischen den beiden Außenlinien und den zentralen Linien.

Figur 12 zeigt die aus den Clusterspektren gewonnene Abhängigkeit Ω (H) der Relaxationsfrequenz vom äußeren Felde. Sie wird in Kapitel II.3. diskutiert. Wesentlich ist die Verlangsamung der Relaxation mit wachsendem Feld H. Man findet sie bereits beim 0,42 m Absorber mit Glyzerin (Figur 4 und 6).



Figur 12: Aus den Cluster-Spektren gewonnene Abhängigkeit der Relaxationsfrequenz Ω vom angelegten Feld H bei 4,18 K.

Auch bei den konzentrierten Lösungen ist sie vorhanden, wenn man die Spektren statt mit einer Ω -Verteilung mit einem Ω -Wert fittet. Die Fits sind jedoch schlecht, die Ω -Werte unsicher. Auf das Fitten mit einer Verteilung konstanter Breite, aber variabler Position wurde verzichtet, da das Auffinden des Chi-square Minimums bei 2 freien Parametern und 30 Minuten Rechenzeit pro Spektrum zu zeitraubend und die gewonnene Verteilung wegen der kleinen Anzahl von Stützpunkten zu unsicher ist.

		0,42 molar 60 % Glycerin	0,42 molar ohne Glycerin	0,96 molar 60 % Glycerin	1,25 molar gesättigte Lösung
mittlerer Ionenabstand	15,8 Å		$\approx 12 \text{ Å}$	12 Å	11 Å
Ionen- Verteilung	statistisch	Cluster		statistisch	statistisch
Absorberdicke natürliches Eisen	12 mg/cm ²	12 mg/cm ²		12 mg/cm ²	17 mg/cm ²
optische Eigenschaft	farblos durchsichtig	weiß undurchsichtig		farblos durchsichtig	farblos durchsichtig
Feld des -5/2- Zustandes am Kernort	-585 ± 5 kg	-585 ± 5 kg		-585 ± 5 kg	-585 ± 5 kg
Spektrum bei 0 kg	Aufspaltung in 6 Linien	stark verbreiter- te Einzellinie		stark verbreiter- te Einzellinie	stark verbreiter- te Einzellinie
Quelle	57Co in Rh	57Co in Cu		57Co in Rh	57Co in Rh
Fitlinienbreite Γ_{Fit}	0,23 $\frac{\text{mm}}{\text{s}}$	0,23 $\frac{\text{mm}}{\text{s}}$		0,23 $\frac{\text{mm}}{\text{s}}$	0,23 $\frac{\text{mm}}{\text{s}}$
Larmorfrequenz	$\omega_L (M = \pm \frac{1}{2}) =$ 0,58 · 10 ⁷ s ⁻¹	$\omega_L (M = \pm \frac{2}{2}) = 1,74 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$			$\omega_L (M = \pm \frac{5}{2}) = 2,9 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$
η (H) mittlere Übergangswahr- scheinlichkeit	0,38 · 10 ⁷ s ⁻¹ für H = 20 kg	2,5 · 10 ⁷ s ⁻¹ für H = 40 kg			5,74 · 10 ⁷ s ⁻¹ = Schwer- punkt der η -Vertei- lung für H = 40 kg
Linienbreite der charakteristisch verbreiterten Linien	+ 1/2-Außen- linien: 5 · Γ_{Fit}	-3/2-Außenlinien: 4 · Γ_{Fit}			-5/2- Außenlinien: 2 · Γ_{Fit} unsymmetrisch

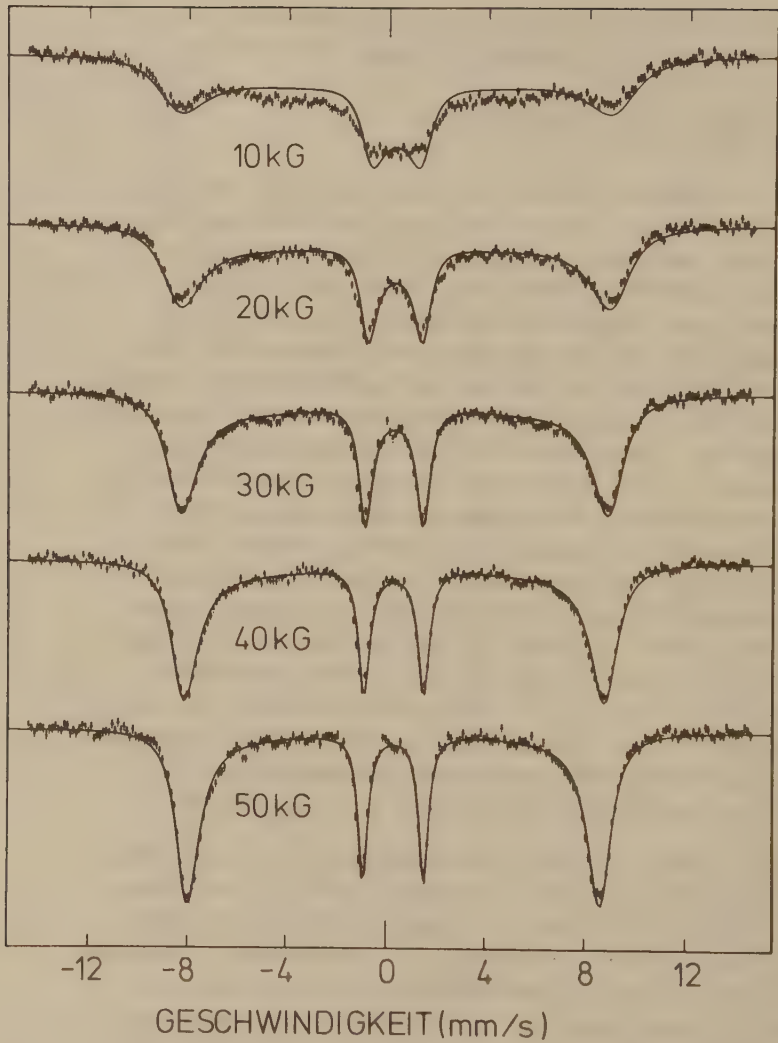
Die abschließende Tabelle gibt einen Überblick über die Messungen mit den gefrorenen Lösungen als Absorber.

2. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ - Einkristalle

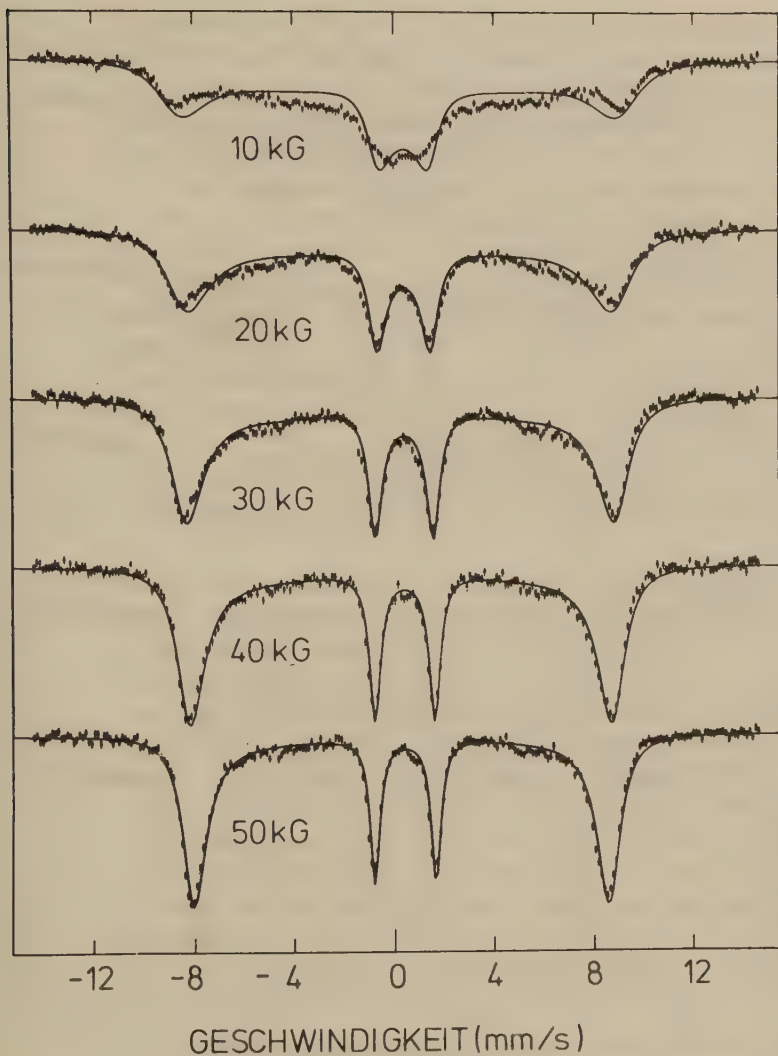
Die Kristalle sind von monokliner Struktur der Raumgruppe $P2_1/C$, d. h. die Eisenionen sind paarweise durch eine zweizählige Schraubenachse verbunden [12]. Ein angelegtes Magnetfeld, das nicht parallel oder senkrecht zur Schraubenachse steht, schließt mit den Feldgradienten am Ort der Eisenatome verschiedene Winkel ein ⁺⁾ . Dann sind die energetischen Zustände benachbarter (durch die Schraubenachse verbundener) Eisenionen verschieden. Diese Situation ist verwandt mit der der Eisenionen in den gefrorenen Lösungen, denn die Wasseroctaeder und damit die Feldgradienten benachbarter Ionen sind im allgemeinen verschieden gelagert. Bei den Kristallen ist wie bei den Lösungen die Spin-Gitter Wechselwirkung vernachlässigbar, die Quadrupolaufspaltung ebenso ($\approx 0,06 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$) und das von der Spinkomponente $-5/2$ erzeugte effektive Magnetfeld am Kernort gleich $595 \pm 5 \text{ kG}$ [12]. Der mittlere Abstand der Eisenatome im Kristall beträgt $8,4 \text{ \AA}$. Man erwartet erheblich stärkere Relaxation, als bei den Lösungen. Das 0 kG - Spektrum besitzt Dreiecksform wie bei den Lösungen.

Figur 13 und 14 zeigen Mößbauerspektren von Einkristallen in denen die Felder $\vec{H}$ parallel zur $[110]$ -Richtung bzw. zur $[111]$ -Richtung liegen. Die Schraubenachse liegt in der $[010]$ -Richtung, d.h. die Felder $\vec{H}$ schließen in beiden Fällen mit Feldgradienten an benachbarten, durch die Schraubenachse verbundenen Eisenatomen, verschiedene Winkel ein. Die durchgezogenen Linien stellen wieder die Fitkurven dar. Die Spektren wurden mit dem Mößbauerspektrometer von G. Ritter mit einer Quelle ^{57}Co in Rh aufgenommen. Den Fits liegt eine Linienbreite von $0,40 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$ zugrunde.

⁺⁾ Gemeint ist der Winkel zwischen der Hauptachse des EFG und dem Vektor $\vec{H}$.



Figur 13: Spektrum eines Einkristallabsorbers
Die äußeren Felder liegen parallel zur
[110] -Richtung im Kristall.
Ordinate: relative Intensitäten
Temperatur: 4,18 K

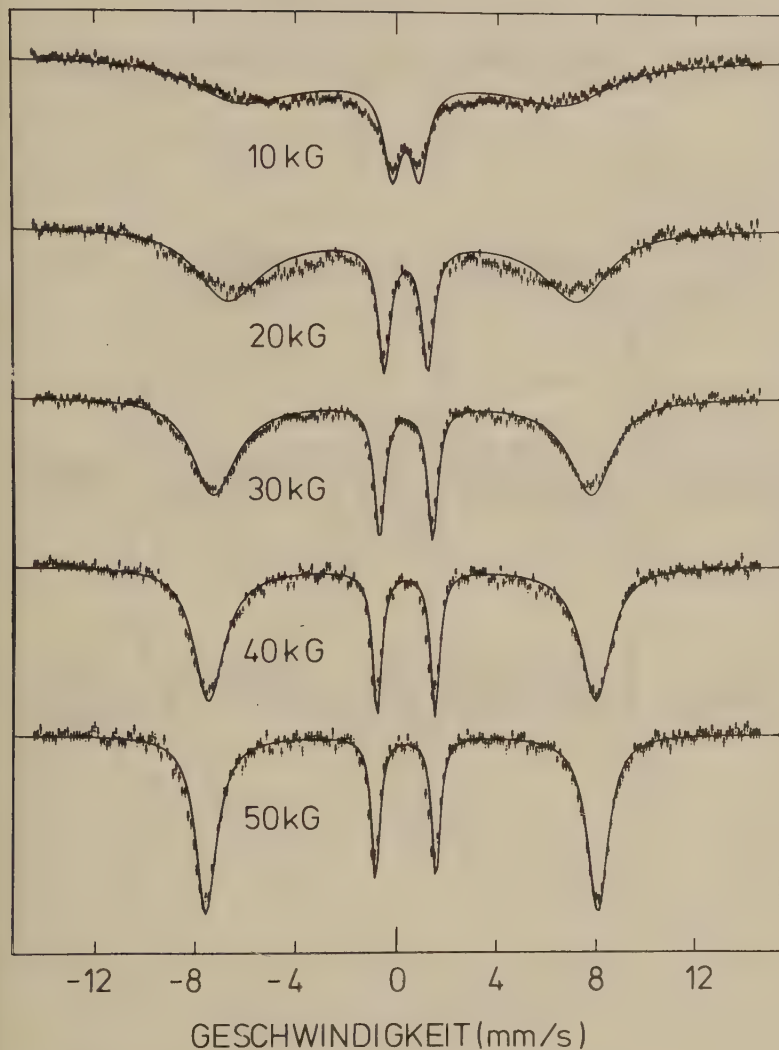


Figur 14: Spektren eines Einkristallabsorbers.
Die äußeren Felder liegen parallel zur
[111] -Richtung im Kristall.
Ordinate: relative Intensitäten
Temperatur: 4,18 K

Die Fitkurven sind nicht nach (21, 22) auf Absorberdicke korrigiert, sondern für unendlich dünne Absorber berechnet, weil die Absorberdickenkorrektur das Chiquadrat verschlechtert. Versuchsweise mit Absorberdickenkorrektur gerechnete Spektren führen zu Relaxationsfrequenzen Ω , die sich nur unwesentlich von den ohne die Korrektur gefitteten Werten unterscheiden. Der Mittelwert der aus den Fits der Spektren in Figur 13 und 14 extrahierten Ω - Werte ist $\bar{\Omega} = 0,3 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert unterscheidet sich von den Relaxationsfrequenzen in dem 0,42 m Absorber mit Ionenclustern (Figur 8) um etwa einen Faktor 10. Sehr deutlich zu erkennen ist die Asymmetrie der Außenlinien. Die Lage dieser Linien weicht von der vollen Aufspaltung von 595 kG deutlich ab (vergl. Figur 3). Die Spektren gehören in den Bereich der Relaxation, der im Abschnitt d) der Plausibilitätsbetrachtung angedeutet wurde.

Liegt das äußere Feld senkrecht zur Schraubenachse, dann sind die durch die Schraubenachse verbundenen Eisenplätze äquivalent, die energetischen Zustände der Eisenhüllen identisch. Dies trifft zu bei den in Figur 15 gezeigten Spektren. Das $\vec{H}$ -Feld liegt parallel zur $[001]$ Achse des Kristalls. Die Fitlinienbreite ist wieder $0,40 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$, die Absorberdickenkorrektur nicht durchgeführt. Die gefittete mittlere Relaxationsfrequenz beträgt $\bar{\Omega} = 1,64 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$. Sie liegt erheblich über den Ω -Werten in den Absorbern von Figur 13 und 14. Die schnellere Relaxation äußert sich darin, daß die Linien etwas breiter und vor allem erheblich symmetrischer sind. Auch die Linienverschiebung (gegenüber der vollen Aufspaltung) ist stärker, (vergl. Figur 3).

In Figur 16 sind die an unserem Mößbauerspektrometer durchgeführten Messungen mit einer Quelle ^{57}Co in Rh an den Absorbern mit $\vec{H} \parallel [111]$ und $\vec{H} \parallel [001]$ nebst Fitkurven dargestellt. Die Fitlinienbreite ist $0,23 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$. Die Fitkurven sind nicht auf Absorberdicke korrigiert (aus Vergleichsgründen mit den Messungen bei $H \leq 50 \text{ kG}$),

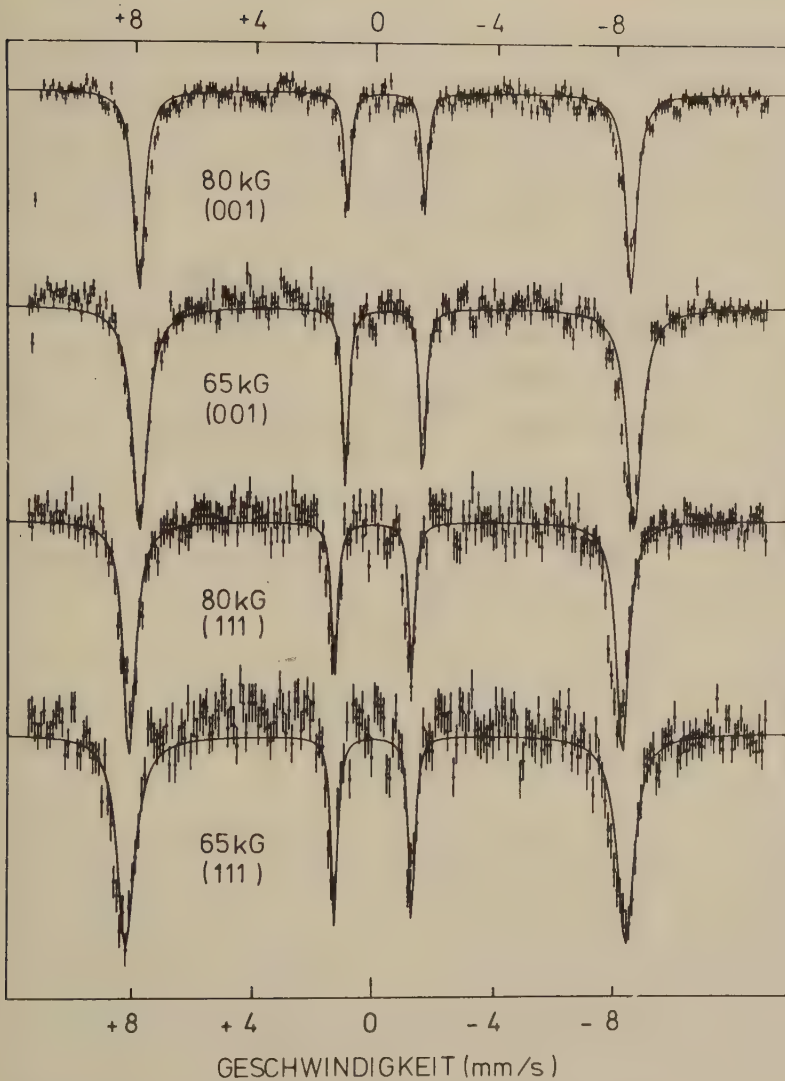


Figur 15: Spektren eines Einkristallabsorbers.
Die äußeren Felder liegen parallel zur
[001] -Richtung im Kristall.
Ordinate: relative Intensitäten
Temperatur: 4,18 K

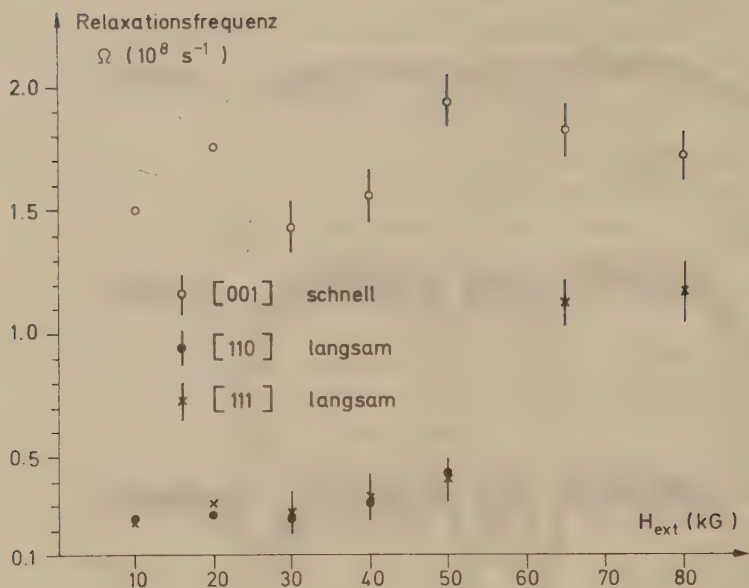
obwohl eine Korrektur bereits kleinere Chiquadrate, d. h. eine Fitverbesserung, bewirkt. Eine Anschlußmessung bei 50 kG $\parallel$ $[111]$ mit unserer Apparatur an die Messungen von G. Ritter wurde durchgeführt. Sie lieferte den gleichen Ω - Wert.

Beachtenswert sind die durch Relaxation bewirkten Verbreiterungen der Außenlinien um einen Faktor 2 selbst noch bei $H = 80$ kG. Die Diskrepanzen zwischen Fit und Messung in den Linien bei etwa $-8,2 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$ sind ungeklärt.

Die aus allen Kristallmessungen gewonnenen Relaxationsfrequenzen sind als Funktion des äußeren Feldes H in Figur 17 zu sehen. Der Verlauf unterscheidet sich grundsätzlich von dem in Figur 12. Auf die Angabe von Fehlern der Punkte bei $H = 10$ kG und $H = 20$ kG wurde wegen der schlechten Fits verzichtet. Den Unterschied der Relaxationsfrequenzen für den Fall $\vec{H} \parallel [001]$ und $\vec{H} \parallel [111]$ bzw. $[110]$ sagte Steen Mørup [12] der Größenordnung nach voraus bei der Interpretation von Messungen an $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ - Einkristallen bei 78 K und äußeren Feldern bis 14 kG.



Figur 16: Spektren zweier Einkristallabsorber.
Die äußeren Felder liegen parallel zur $[111]$ -Richtung bzw. zur $[001]$ -Richtung im Kristall.
Ordinate: relative Intensitäten. Temperatur: 4,18 K



Figur 17: Aus den Einkristall-Spektren gewonnene Abhängigkeit der Relaxationsfrequenz Ω vom angelegten Feld H bei 4,18 K.

Nun sind alle in der Plausibilitätsbetrachtung aufgezählten Fälle von Relaxation mit Meßbeispielen belegt. Die Fits der Lösungsspektren und der Kristallspektren sind überraschend gut, insbesondere für $H > 20$ kG. Die Annahme reiner M-Zustände der Elektronenhülle $|S, M\rangle$ mit äquidistanten Energien, der Ansatz für das Hyperfeinfeld $H_{\text{hf}} = A \cdot M$ und die Vernachlässigung des (unbekannten) Kristallfeldes stellen für große äußere Magnetfelder offenbar eine gute Näherung dar. Die gefitteten Relaxationsfrequenzen Ω überstreichen einen Bereich von 10^6 s^{-1} über die reziproke Lebensdauer des Kerns von 10^7 s^{-1} bis $2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. In diesem Bereich hängen Linienbreite, Linienlage und Linienform der Mößbauerspektren sehr empfindlich von Ω ab. Damit ist gezeigt, daß das Flipmodell

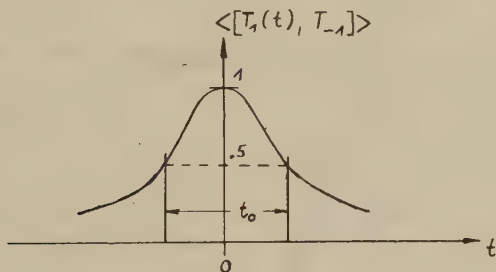
von van der Woude (A-Modell von Vollmann) bei großen äußeren Magnetfeldern geeignet ist zur Berechnung physikalisch realisierbarer Relaxationsspektren im gesamten Bereich der langsamen bis schnellen Relaxation, gemessen an den Kernlarmorfrequenzen. Inwieweit die herausgefitteten Ω -Werte einen Sinn ergeben, wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

3. Magnetfeldabhängigkeit der Spin-Spin Relaxation

Nach (15) unter Berücksichtigung von (26) und (27) gilt:

$$\Omega = \frac{1}{2} \frac{\exp(\Delta/kT_B)}{\exp(\Delta/kT_B) - 1} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{i \frac{\Delta}{\hbar} t} \langle [T_1(t), T_{-1}] \rangle dt \quad (28)$$

$\langle [T_1(t), T_{-1}] \rangle$ heiße von jetzt an Korrelationsfunktion. Sie hat für ein Wärmebad H_R mit quasikontinuierlichen Energiezuständen folgende qualitative Form (siehe (16)):



Ω ist bis auf den Faktor $f = \frac{1}{2} \frac{\exp(\Delta/kT_B)}{\exp(\Delta/kT_B) - 1}$ die Fourierkomponente dieser Funktion an der Stelle $\omega = \frac{1}{\hbar} \Delta = \frac{1}{\hbar} g \mu_B H$. Diese Komponente muß verschwinden für $\Delta/\hbar \gg 1/t_0$. Das heißt für sehr große Magnetfelder gibt es keine Relaxation mehr. Für den 0,42 m Absorber mit Ionenclustern ist die Fourierkomponente über einen weiten Bereich von H konstant, wie Figur 18 verdeutlicht. Die durchgezogene Kurve zeigt den Verlauf von f . Die Fourierkomponente F der Korrelationsfunktion ergibt sich unabhängig von H aus diesem Fit zu $F = 0,25 \pm 0,01 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$. Eine Ausnahme macht der Punkt bei 80 kG.

Hier deutet sich möglicherweise das Verschwinden von F für sehr große Magnetfelder an.

Die Tatsache, daß die Ω -Werte des 0,42 m Absorbers mit Clustern der Funktion f folgen, ist ein Zeichen dafür, daß der Ansatz für die Wechselwirkung H_{AR} (14) des Mößbaueratoms mit dem Wärmebad realistisch ist. Der Operator T enthält die Abhängigkeit der Wechselwirkung vom Abstand r zwischen dem Mößbaueratom und dem Wärmebad (bei dieser Definition von r wird das Wärmebad durch die in einer Schale mit dem Abstand r vom Mößbaueratom gelegenen Nachbarspins repräsentiert).

Figur 18:

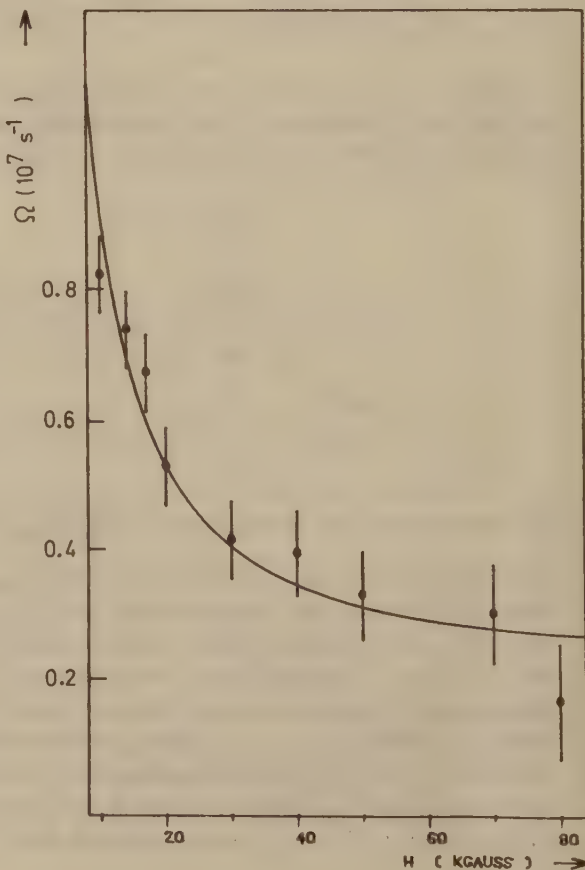
Aus den Cluster-Spektren gewonnene Abhängigkeit der Relaxationsfrequenz Ω vom angelegten Feld H bei 4,18 K.

Die durchgezogene Kurve ist der Fit mit der Funktion

$$f \propto \frac{\exp(x)}{\exp(x)-1};$$

$$x = g \mu_B H / k T_B;$$

T_B = Temperatur des Wärmebads



Da die Spins über ihr Dipolfeld miteinander wechselwirken (1), darf man schreiben

$$H_{AR} = \frac{1}{r^3} \sum_q (-)^q S_q T'_{-q} \quad (29)$$

mit $T'_{-q}/r^3 = T_{-q}$. Wir schreiben auch die Fouriertransformierte F der Korrelationsfunktion mit dieser Definition.

$$F = \frac{1}{r^6} F' = \frac{1}{r^6} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i \frac{\Omega}{\hbar} \cdot t} \langle [T'_1(t), T'_{-1}] \rangle dt \quad (30)$$

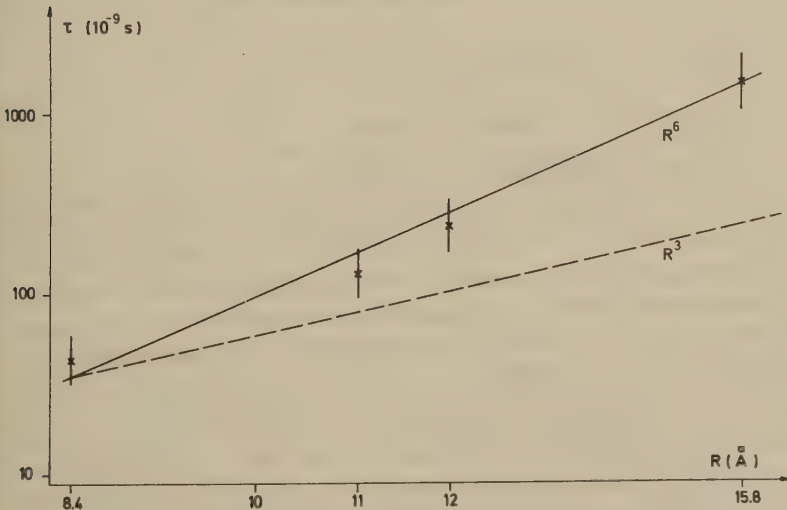
Die Relaxationsfrequenz Ω schreibt sich dann als

$$\Omega = \frac{1}{r^6} f F' \quad (31)$$

Wählt man T' genügend groß, um die Konvergenz des Integrals in (30) zu gewährleisten, aber unabhängig von der Spinkonzentration, dann gilt:

$$f\tau = \frac{f}{\Omega} \propto r^6 \quad (32)$$

Diese Abhängigkeit wird belegt in Figur 19.



Figur 19: Relaxationszeit $\tau = 1/\Omega$ als Funktion des mittleren Abstands der Eisenionen in doppelt logarithmischer Darstellung.

Die τ -Werte sind Fittergebnisse aus Spektren mit $H = 20$ kG (d.h. $f = \text{const}$) von folgenden Absorbern: 0,42 m gefrorene Lösung mit Glyzerin ($r = 15,8 \text{ \AA}$), 0,42 m gefrorene Lösung ohne Glyzerin und 0,96 m gefrorene Lösung mit Glyzerin ($r = 12 \text{ \AA}$, Punkt doppelt belegt), 1,25 m gefrorene Lösung ($r = 11 \text{ \AA}$) und Einkristall mit $\vec{H} \parallel [110]$ ($r = 8,4 \text{ \AA}$). Für alle diese Absorber hat F' an der Stelle $H = 20$ kG den gleichen Wert:

$$F' \approx 0,25 \cdot 10^7 \cdot 12^6 \text{ \AA}^6 \text{ s}^{-1}.$$

F' ist unabhängig von H für den 0,42 m Absorber mit Clustern wegen $\Omega \propto f$ (vergl. Figur 18), jedoch stark von H abhängig für die Einkristallabsorber (siehe Figur 17).

Im waagerechten Teil der unteren Kurve ($H \lesssim 50$ kG) von Figur 17 kompensiert F' den Abfall von f . Zwischen 40 kG und 80 kG ist $f \approx 1$, F' steigt steil an und wird konstant. Die Messung des Absorbers mit $\vec{H} \parallel [001]$ (obere Kurve von Figur 17) ergibt Werte von F' , die bis zu sechs mal größer sind als die aus den Absorbern mit $\vec{H} \parallel [111]$ bzw. $\vec{H} \parallel [110]$ gewonnenen Werte.

Das Verhalten der Relaxationsfrequenzen Ω als Funktion des äußeren Feldes H in den Einkristallen wird im folgenden qualitativ diskutiert.

Der Hamiltonian des Gesamtkristalls sei

$$H_{\text{ges}} = H_{\text{KF}} + H_{\text{Zeeman}} + H_{\text{Dipol}}$$

mit H_{KF} = Kristallfeldenergie aller Atome

H_{Zeeman} = Zeemanenergie aller Atome im äußeren Feld H

H_{Dipol} = Dipol-Dipol Wechselwirkungsenergie aller Atome.

Die Energie H_{ges} bleibt bei Spinrelaxation durch Spin-Spin Wechselwirkung erhalten. Spinflips sind nur möglich bei gegenseitigem, teilweisem Austausch von Zeemanenergie und Dipol-Dipol Energie. Nach Bloembergen et al. [13] ist die Wahrscheinlichkeit für den Austausch der Energie ΔE groß und stark von ΔE abhängig, wenn gilt:

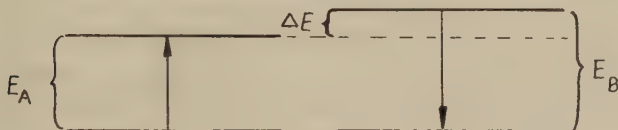
$$0 \leq \frac{\Delta E}{g \mu_B} \lesssim H_{\text{lokal}} \quad (33)$$

H_{lokal} ist ein Feld von der Größenordnung der Dipolfelder am Ort des Mößbaueratoms.

Die Wahrscheinlichkeit ist klein und wenig von ΔE abhängig für

$$\frac{\Delta E}{g \mu_B} \gg H_{\text{lokal}} \quad (34)$$

Figur 20 zeigt einen Prozeß, bei dem (33) erfüllt sein kann, obwohl H und damit die Zeemanaufspaltung groß gegen H_{lokal} ist.



$$\Delta E = E_B - E_A \quad E_A, E_B \gg g \mu_B H_{\text{lokal}}$$

Figur 20: Gleichzeitiger Spin-Flip zweier benachbarter Atome mit nahezu gleicher Aufspaltung E_A bzw. E_B im Kristallfeld und angelegtem äußeren Feld

Die Wahrscheinlichkeit für diesen Zweispinprozeß ist groß gegen einen Prozeß, bei dem der Spin A oder der Spin B alleine umklappt. In den Absorbern mit $\vec{H} \parallel [001]$ ist für einen Zweispinprozeß zweier durch die Schraubenachse verbundener Atome $\Delta E = 0$, in denen mit $\vec{H} \parallel [111]$ bzw. $\vec{H} \parallel [110]$ ist $\Delta E \neq 0$. Dieser Sachverhalt erklärt qualitativ den Unterschied der Relaxationsfrequenzen von Figur 17. Der Anstieg der unteren Kurve findet eine Erklärung, wenn man annimmt, daß ΔE mit wachsendem H abnimmt.

Der geringe Anstieg der oberen Kurve bei $H = 30$ kG wird in dieser Vorstellung nur dann erklärt, wenn $\vec{H}$ aus praktischen Gründen während der Messung nicht exakt parallel zur $[001]$ Achse des Kristalls lag.

Für sehr große Magnetfelder findet Mørup [14] in Störungsrechnung erster Ordnung nur vom Winkel zwischen $\vec{H}$ und der Schraubenachse im Kristall, aber nicht vom Betrag von $\vec{H}$ abhängige Energieunterschiede benachbarter, durch die Schraubenachse verbundener Atome. Davon ausgehend fordert er verschiedene Relaxationszeiten für den Fall $\vec{H} \parallel [001]$ und den Fall $\vec{H} \parallel [111]$ oder $\vec{H} \parallel [110]$ auch für $\vec{H} \rightarrow \infty$. Die Kurven von Figur 17 bestätigen diese Auffassung im Punkt $H = 80$ kG.

Den $\Omega(H)$ -Verlauf von Figur 18 für die gefrorene Lösung mit Ionenclustern kann man mit dieser Beschreibungsweise qualitativ verstehen, wenn man die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für Prozesse wie dem in Figur 20 dargestellten als proportional zu F bzw. F' in (28, 30) annimmt. Wie oben bereits erwähnt, haben benachbarte Eisenionen in den Lösungen im allgemeinen zu einem äußeren Feld H verschieden gerichtete Kristallfeldgradienten. Betrachtet man das Kristallfeld als Grund für die Verschlechterung der Fits (vergl. z.B. Fig. 14 mit Fig. 8 und 11) bei kleinen Magnetfeldern, dann sind die Kristallfeldenergien der Ionenhüllen in den Lösungen mit denen in den Kristallen vergleichbar und ebenso die Energieunterschiede ΔE benachbarter Ionen. Die lokalen Felder sind in der 0,42 m gefrorenen Lösung mit Clustern etwa dreimal kleiner als in den Kristallen. Für die Kristalle gilt $\Delta E/g\mu_B \approx H_{\text{lokal}}^{\text{Kristall}}$, also ist der Energieunterschied benachbarter Ionen in den Lösungen groß gegen $g\mu_B \cdot H_{\text{lokal}}^{\text{Lösung}}$ (34) und damit F bzw. F' nur sehr schwach von H abhängig im Vergleich mit der Abhängigkeit in den Kristallen.

Literatur

- [1] K. H. Hellwege;
Einführung in die Festkörperphysik II;
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1968
- [2] F. van der Woude; Thesis, Groningen 1966
- [3] W. Vollmann; Diplomarbeit (FU Berlin) 1973
- [4] I. Dézsi; Report KFKI-72-52, Budapest 1972
- [5] S. Mørup and N. Thrane; Chem.Phys.Letters 21,(1973) 363
- [6] P. W. Anderson; J. Phys. Soc. Japan 2, 316 (1954)
- [7] A. S. Davydow; Quantenmechanik
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin 1970
- [8] H. Gabriel and J. Bosse in:Proceedings of the
International Conference on Angular Correlations
in Nuclear Disintegration, p.394, Rotterdam
University Press, 1971
- [9] Hans Frauenfelder; The Mößbauereffect (Frontiers in
Physics);
W. A. Benjamin, INC, New York, 1962
- [10] Horst Wegener; Der Mößbauereffekt und seine Anwendungen
in Physik und Chemie
Bibliographisches Institut Mannheim, 1966
- [11] A. M. Afanasév, V. D. Gorobchenko, I. Dézsi,
I. I. Lukashevich and N. I. Filippov;
Soviet Phys. JETP 35, 355 (1972)
- [12] S. Mørup; J. Phys. Chem. Solids;
noch nicht veröffentlicht
- [13] N. Bloembergen, S. Shapiro, P. S. Pershan and
J. O. Artman; Phys. Rev., 114, 445 (1959)
- [14] S. Mørup; private Kommunikation

Herrn Prof. Dr. H. Wegener danke ich sehr für die vielen klärenden Diskussionen, die wesentlich zum Fortgang dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein Dank gilt auch Herrn Dr. D. Seyboth und Herrn Dipl. Phys. K. Wimmer. Herrn Wimmer verdanke ich tatkräftige Unterstützung bei der Erstellung der Bilder in dieser Arbeit mit Hilfe von Computerprogrammen.

Zu Dank verpflichtet bin ich auch dem Bundesministerium für Forschung und Technologie, das einen Teil der Mittel für die verwendeten Geräte zur Verfügung stellte und mich persönlich finanziell unterstützte.

L e b e n s l a u f

Fritz Sontheimer

geboren am	18. Februar 1947
in	Nürnberg
Eltern:	Polizeibeamter Karl Sontheimer und seine Ehefrau Elise, geb. Kirchner
Familienstand:	verheiratet seit 7. 7. 1972 mit Jutta Sontheimer, geb. Schneider
Schulbildung:	1953 - 1959 Volksschule Nürnberg 1959 - 1963 Mittelschule Nürnberg 1963 - 1966 Dürer-Gymnasium Nürnberg Reifeprüfung im Juli 1966
Studium:	November 1966 bis Juli 1972 Studium der Physik an der Univer- sität Erlangen - Nürnberg Diplomarbeit im Institut von Prof. Dr. H. Wegener
Prüfungen:	Mai 1969 Diplom-Vorprüfung Oktober 1972 Diplom-Hauptprüfung
Stellung:	Seit 4. November 1972 wissenschaft- licher Angestellter mit abgeschlos- sener Hochschulausbildung am Physi- kalischen Institut der Universität Erlangen - Nürnberg.

Erlangen, den 12. Mai 1975

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990